



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Facultad de Ciencias Químicas

MAESTRÍA EN TOXICOLOGÍA INDUSTRIAL Y AMBIENTAL II COHORTE

“Ensayo Toxicológico de efluentes líquidos de refinación de oro y la posible remoción de metales pesados Cobre (Cu) y Plomo (Pb) mediante el empleo de Zeolita natural”

Trabajo de Titulación previo a la
obtención del Título de Magister
en Toxicología Industrial y
Ambiental

Autor:

Ing. Pablo Alfonso Valdez Padrón
C.I. 0103367355

Directora:

Dra. Nancy Beatriz García Alvear MSc.
C.I. 0102322054

CUENCA – ECUADOR

2018



RESUMEN

En este estudio se investigó la capacidad de adsorción de la zeolita natural para la eliminación de iones de metales pesados Cu^{2+} y Pb^{2+} presentes en los efluentes de procesos de refinación de oro. Se evaluaron los parámetros de adsorción como pH inicial (3-6), tamaño de partícula ($595\mu\text{m}$ - $74\mu\text{m}$), cantidad de adsorbente (1-4g) concentración inicial (50-400mg/L) y tiempo de contacto (15-120min), manteniendo una temperatura constante de 25°C y velocidad de agitación de 150rpm. Según las condiciones de evaluación para cada parámetro, generalmente el plomo alcanzó valores de remoción de entre el 30 al 100%, mientras que para el cobre los valores variaron entre el 30 y el 80%. Los valores óptimos en este estudio para la remoción de los metales Pb y Cu fueron: pH: 5-6.; tamaño de partícula: $74\mu\text{m}$; cantidad de adsorbente: 4g y tiempo de remoción: 30min. En todas las pruebas realizadas se identificó el siguiente orden de selectividad $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Posteriormente se realizaron ensayos toxicológicos para determinar la toxicidad del efluente tratado con zeolita sobre las especies de *Lactuca sativa* (lechuga) y *Allium cepa* (cebolla), las cuales fueron expuestas a diferentes concentraciones del efluente (9, 28, 94, 282 y 940mg/L). Los resultados determinaron que las muestras del efluente son tóxicas. Se evidenció mayor sensibilidad de la cebolla en las pruebas de germinación, mientras que en la evaluación de la raíz e hipocotilo, se presentó mayor sensibilidad para las plántulas de lechuga. En los análisis estadísticos de homogeneidad de varianzas, se identificó diferencias significativas entre las muestras ($p < 0,05$).

Palabras claves: ADSORCIÓN, ZEOLITA NATURAL, METALES PESADOS, ENSAYOS DE TOXICIDAD.



ABSTRACT

In this study, the adsorption capacity of natural zeolite for the removal of heavy metal ions Cu^{2+} and Pb^{2+} present in the effluents of gold refining processes was investigated. The adsorption parameters were evaluated as initial pH (3-6), particle size (595 μm -74 μm), amount of adsorbent (1-4g), initial concentration (50-400mg/L) and contact time (15-120min), maintaining a constant temperature of 25°C and agitation speed of 150rpm. According to the evaluation conditions for each parameter, lead generally reached removal values between 30 to 100%, while copper values varied between 30 and 80%. The optimal values in this study for the removal of lead and copper metals were: pH: 5-6; particle size: 74 μm ; amount of adsorbent: 4g and contact time: 30minutes. The following order of selectivity $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ was identified in the entire tests that were carried out during this study. Subsequently toxicological tests were conducted to determine the toxicity of the effluent treated with zeolite on the species of *Lactuca sativa* (lettuce) and *Allium cepa* (onion), which were exposed to different concentrations of the effluent (9, 28, 94, 282 and 940mg/L). The results determined that the effluent samples are toxic. Greater sensitivity of the onion was evidenced in the germination tests, while in the evaluation of the root and hypocotyl, there was greater sensitivity for the lettuce seedlings. In the statistical analyzes of variance homogeneity, significant differences were identified among the samples ($p < 0.05$).

Key words: Adsorption, natural zeolite, heavy metals, toxicity tests.



ÍNDICE

RESUMEN.....	2
ABSTRACT.....	3
ÍNDICE.....	4
LISTA DE TABLAS.....	10
LISTA DE FIGURAS.....	12
CLÁUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL.....	15
CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL.....	16
AGRADECIMIENTOS.....	17
DEDICATORIA.....	18
ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA.....	19
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	20
1.1 Identificación del problema.....	20
1.2 Efectos de los metales pesados en la salud.....	20
1.3 Métodos utilizados en la eliminación de metales pesados.....	21
1.4 Los Bioensayos en la evaluación de riesgos toxicológicos.....	22
1.5 Alcance del estudio.....	23
CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 LA METALURGIA DEL ORO.....	25
2.1.1 Técnicas de recuperación del Oro.....	25
2.1.2 Técnicas de refinación del Oro.....	26
2.1.2.1 Refinación con Agua Regia.....	26
2.1.2.2 Refinación con Ácido Nítrico.....	26
2.1.2.3 Refinación con Ácido Sulfúrico.....	26
2.1.2.4 Procesos Miller y Wohlwill.....	27
2.1.3 Efluentes residuales de procesos metalúrgicos.....	27
2.2 LOS METALES PESADOS.....	28
2.2.1 Contaminación por metales pesados.....	29
2.2.2 Toxicidad de los Metales Pesados.....	30
2.2.3 Efectos sobre la salud.....	31
2.2.3.1 El Plomo.....	32
2.2.3.2 El Cobre.....	32
2.2.4 Metales pesados en suelos, plantas y animales.....	33



2.2.5 Normativa sobre los metales pesados Pb y Cu.....	34
2.3 TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIALES.....	35
2.3.1 Métodos convencionales.....	35
2.3.2 Métodos no convencionales.....	37
2.4 LA ZEOLITA NATURAL.....	38
2.4.1 Generalidades.....	38
2.4.2 Propiedades.....	39
2.4.3 Tipos de Zeolita.....	40
2.4.4 Aplicaciones.....	42
2.4.5 Pretratamientos de la zeolita.....	43
2.4.6 Regeneración de la Zeolita.....	45
2.4.7 La zeolita natural en la remoción de metales pesados.....	45
2.5 EL PROCESO DE ADSORCIÓN.....	48
2.5.1 Parámetros que influyen en el proceso de adsorción.....	48
2.5.1.1 Influencia del pH.....	49
2.5.1.2 Especiación del metal.....	49
2.5.1.3 Tamaño de partícula y cantidad de adsorbente.....	50
2.5.1.4 Tiempo de contacto.....	51
2.5.1.5 Concentración inicial del metal.....	51
2.5.1.6 Velocidad de agitación.....	52
2.5.1.7 Temperatura.....	52
2.5.2 Pruebas Multicomponente.....	53
2.6 LOS ENSAYOS TOXICOLÓGICOS.....	54
2.6.1 Definición.....	54
2.6.2 Generalidades.....	54
2.6.3 Pruebas con <i>Allium cepa</i>	55
2.6.4 Pruebas con <i>Lactuca Sativa</i>	56
2.6.5 Ensayos eco-toxicológicos para determinación de toxicidad de metales pesados.....	57
CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS.....	61
3.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.....	61
3.1.1 Equipos.....	61
3.1.2 Materiales.....	61



3.1.3 Reactivos.....	62
3.2 OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA.....	63
3.3 TOMA DE MUESTRA Y CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE.....	64
3.4 METODOLOGÍAS PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA ZEOLITA.....	64
3.4.1 Porcentaje de humedad de la zeolita.....	64
3.4.2 Densidad real.....	65
3.4.3 Densidad aparente.....	65
3.4.4 Porosidad.....	66
3.4.5 Determinación del punto de carga cero.....	66
3.4.6 Difracción de Rayos X.....	66
3.4.7 Análisis infrarrojo.....	67
3.5 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN.....	67
3.5.1 Especiación del metal.....	67
3.5.2 Fase experimental.....	67
3.6 ENSAYO TOXICOLÓGICO CON LACTUCA SATIVA Y ALLIUM CEPA.....	70
3.6.1 Obtención y preparación de las semillas.....	70
3.6.2 Preparación de las diluciones del efluente y del tóxico de referencia.....	71
3.6.3 Viabilidad de las semillas.....	71
3.6.4 Ensayo de toxicidad.....	72
3.6.5 Expresión de resultados.....	73
3.6.6 Análisis estadísticos.....	76
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	77
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE.....	77
4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA ZEOLITA.....	77
4.2.1 Porcentaje de humedad de la Zeolita.....	77
4.2.2 Densidad real.....	78
4.2.3 Densidad aparente.....	78
4.2.4 Porosidad.....	78
4.2.5 Punto de carga cero.....	78
4.2.6 Difracción de Rayos X (XRD).....	80
4.2.7 Análisis Infrarrojo (FTIR).....	80



4.3 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN.....	82
4.3.1 Especiación del metal.....	82
4.3.2 Fase experimental.....	84
4.3.2.1 Estudio del pH.....	85
4.3.2.2 Estudio del tamaño de partícula.....	87
4.3.2.3 Estudio de la cantidad de adsorbente.....	90
4.3.2.4 Estudio de la concentración inicial.....	93
4.3.2.5 Estudio del tiempo de contacto.....	96
4.3.2.6 Prueba adsorción combinada Pb-Cu.....	98
4.3.2.7 Prueba de adsorción con el efluente.....	101
4.4 ENSAYO TOXICOLÓGICO CON <i>LACTUCA SATIVA</i> Y <i>ALLIUM</i> <i>CEPA</i>	104
4.4.1 Viabilidad de las semillas de lechuga y cebolla.....	104
4.4.2 Ensayo de toxicidad con <i>Lactuca sativa</i> y <i>Allium cepa</i>	105
4.4.2.1 Efecto en la germinación.....	106
4.4.2.2 Efecto en la elongación de la radícula y del hipocotilo.....	112
4.4.2.3 Otros indicadores de fitotoxicidad.....	120
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	122
5.1 Conclusiones.....	122
5.2 Recomendaciones.....	123
BIBLIOGRAFÍA.....	125
ANEXOS.....	142
ANEXO I: Estudios realizados por varios investigadores referente a la adsorción de metales pesados por medio de zeolitas naturales.....	142
ANEXO II: Diagrama del procedimiento para la preparación del adsorbente (zeolita).....	148
ANEXO III: Diagrama del procedimiento general para los experimentos de adsorción.....	149
ANEXO IV: Diagrama del procedimiento general para los ensayos toxicológicos con <i>Lactuca sativa</i> y <i>Allium cepa</i> , tanto para las diluciones de la muestra como para el tóxico de referencia (control positivo).....	150



ANEXO V: Diseño general del procedimiento para el ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga y cebolla.....	151
ANEXO VI: Preparación de las diluciones del efluente y el tóxico de referencia (Zn^{2+}).....	152
ANEXO VII: Desarrollo del ensayo de toxicidad aguda realizado con semillas de lechuga.....	153
ANEXO VIII: Desarrollo del ensayo de toxicidad aguda realizado con semillas de cebolla.....	156
ANEXO IX: Análisis Probit para el cálculo de la CI_{50} del efluente sobre la germinación de las semillas de lechuga. Programa STATGRAPHICS Centurión.....	159
ANEXO X: Análisis Probit para el cálculo de la CI_{50} del efluente sobre la germinación de las semillas de cebolla. Programa STATGRAPHICS Centurión.....	161
ANEXO XI: Cálculo de la CI_{50} ante la inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de lechuga frente a varias concentraciones del efluente de refinación. Programa GraphPad Prism 7.00.....	163
ANEXO XII: Cálculo de la CI_{50} ante la inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de lechuga frente a varias concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}). Programa GraphPad Prism 7.00.....	164
ANEXO XIII: Cálculo de la CI_{50} ante la inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de cebolla frente a varias concentraciones del efluente de refinación. Programa GraphPad Prism 7.00.....	165
ANEXO XIV: Cálculo de la CI_{50} ante la inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de cebolla frente a varias concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}). Programa GraphPad Prism 7.00.....	166



ANEXO XV: Resultados del análisis estadístico de normalidad (Kolmogorov-Smirnov) y prueba de hipótesis (H de Kruskal-Wallis) para las semillas de lechuga expuestas al efluente y al Zn^{2+}	167
ANEXO XVI: Resultados del análisis estadístico de normalidad (Kolmogorov-Smirnov) y prueba de hipótesis (H de Kruskal-Wallis) para las semillas de cebolla expuestas al efluente y al Zn^{2+}	169
ANEXO XVII: Resultados del análisis estadístico de comparación de datos entre concentraciones del efluente y del tóxico de referencia (control positivo), para las semillas de lechuga. Prueba de Mann-Whitney.....	171
ANEXO XVIII: Resultados del análisis estadístico de comparación de datos entre concentraciones del efluente y del tóxico de referencia (control positivo), para las semillas de cebolla. Prueba de Mann-Whitney.....	172
ANEXO XIX: resultados de la caracterización físico-química de la zeolita y del efluente de refinación y lecturas de las concentraciones finales de Cu y Pb obtenidas en la evaluación de los parámetros de adsorción.....	173



LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Comparación entre diferentes métodos de refinación.....	27
Tabla 2: Límites máximos permisibles de descarga al alcantarillado para el Cu y el Pb.....	35
Tabla 3: Ventajas y desventajas de diferentes métodos convencionales en la eliminación de metales pesados.....	36
Tabla 4: Tipos de zeolitas y su relación Si/Al.....	41
Tabla 5: especificaciones de los reactivos utilizados en los estudios de adsorción y los ensayos toxicológicos.....	62
Tabla 6: Características de los organismos de prueba.....	70
Tabla 7: Concentraciones preparadas del efluente y del tóxico de referencia para los respectivos ensayos toxicológicos.....	71
Tabla 8: Condiciones generales para el ensayo toxicológico con semillas de <i>Lactuca sativa</i> y <i>Allium cepa</i>	73
Tabla 9: Clasificación de la toxicidad según las unidades de toxicidad (UT)...	76
Tabla 10: Resultados del análisis químico del efluente.....	77
Tabla 11: Datos para la determinación del PZC de la zeolita.....	79
Tabla 12: Composiciones de fase de la zeolita provista por “Minera Jairo Vallejo CIA LTDA”.....	80
Tabla 13: Resultados de los ensayos de FTIR de la zeolita.....	81
Tabla 14: Datos de concentraciones iniciales de plomo y cobre para el ensayo de adsorción con el efluente.....	101
Tabla 15: Porcentajes de germinación y coeficientes de variación para las semillas de <i>Lactuca sativa</i> y <i>Allium cepa</i> en el ensayo de viabilidad.....	105
Tabla 16: Resultados del porcentaje de germinación y coeficiente de variación para los controles negativos de los ensayos de toxicidad con el efluente y con el tóxico de referencia.....	106
Tabla 17: Porcentajes de germinación de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones de efluente de refinación.....	107
Tabla 18: Porcentajes de germinación de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones de Zn^{2+}	108
Tabla 19: Porcentajes de germinación de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones de efluente de refinación.....	108



Tabla 20: Porcentajes de germinación de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones de Zn^{2+}	110
Tabla 21: Resultados de la elongación promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones del efluente....	114
Tabla 22: Resultados de la elongación promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones de Zn^{2+}	114
Tabla 23: Resultados de la elongación promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones del efluente.....	117
Tabla 24: Resultados de la elongación promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones de Zn^{2+}	117
Tabla 25: Clasificación de la toxicidad generada por las muestras de efluente y de Zn^{2+} en la raíz e hipocotilo de las plántulas.....	118



LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Equipos utilizados en el desarrollo de la presente investigación.....	61
Figura 2: Reactivos utilizados en los estudios de adsorción y en los ensayos toxicológicos.....	63
Figura 3: Toma de muestra del efluente de refinación de oro.....	64
Figura 4: Organismos de prueba utilizados en los ensayos toxicológicos.....	70
Figura 5: Especificaciones de la radícula e hipocotilo de las especies <i>Lactuca sativa</i> y <i>Allium cepa</i>	72
Figura 6: Ejemplo de una gráfica dosis-respuesta.....	75
Figura 7: Punto de carga cero para la zeolita.....	79
Figura 8: Espectrometría infrarroja (FTIR) de la muestra de zeolita.....	81
Figura 9: Diagrama de especiación del plomo.....	83
Figura 10: Diagrama de especiación del cobre.....	84
Figura 11: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto del pH inicial.....	85
Figura 12: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto del pH inicial.....	86
Figura 13: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del efecto del pH inicial.....	87
Figura 14: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto del tamaño de partícula.....	89
Figura 15: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto del tamaño de partícula.....	89
Figura 16: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del efecto del tamaño de partícula.....	90
Figura 17: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto de la cantidad de adsorbente.....	91
Figura 18: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto de la cantidad de adsorbente.....	92
Figura 19: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del efecto de la cantidad de adsorbente.....	93
Figura 20: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto de la concentración inicial.....	94



Figura 21: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto de la concentración inicial.....	95
Figura 22: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del efecto de la concentración inicial.....	96
Figura 23: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto del tiempo de contacto.....	97
Figura 24: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto del tiempo de contacto.....	97
Figura 25: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del tiempo de contacto.....	98
Figura 26: Eficiencia en la adsorción de los metales pesados Pb y Cu en un sistema bicomponente.....	99
Figura 27: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en un sistema bicomponente de Pb y Cu.....	100
Figura 28: Cambio de coloración, recipiente 3Pb por posible precipitación de cobre y plomo y papel filtro que evidencia posible precipitación de cobre.....	102
Figura 29: Comparación en la efectividad de remoción de iones de Pb y Cu. Concentraciones iniciales de plomo: 100, 200 y 400mg/L.....	103
Figura 30: Comparación en la efectividad de remoción de iones de Pb y Cu. Concentraciones iniciales de cobre: 100, 200 y 400mg/L.....	104
Figura 31: Ensayo de viabilidad de semillas de <i>Lactuca sativa</i> y <i>Allium cepa</i>	105
Figura 32: Controles negativos de las semillas <i>Lactuca sativa</i> y <i>Allium cepa</i> , de los ensayos de toxicidad aguda realizados con el efluente y con el tóxico de referencia.....	106
Figura 33: Porcentaje de inhibición en la germinación de las semillas de lechuga, ante la exposición a diferentes concentraciones del efluente.....	107
Figura 34: Porcentaje de inhibición en la germinación de las semillas de cebolla, ante la exposición a diferentes concentraciones del efluente.....	109
Figura 35: Porcentaje de germinación de las semillas de lechuga y cebolla, ante la exposición a diferentes concentraciones del efluente y del tóxico de referencia (Zn^{2+}).....	110
Figura 36: Efecto inhibitorio presentado en las semillas de lechuga y cebolla expuestas a diferentes concentraciones del efluente.....	113



Figura 37: Longitud promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones del efluente de refinación y al tóxico de referencia.....	113
Figura 38: Inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de lechuga frente a varias concentraciones del efluente de refinación.....	115
Figura 39: Inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de lechuga frente a varias concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}).....	115
Figura 40: longitud promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones del efluente de refinación y al tóxico de referencia.....	116
Figura 41: Inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de cebolla frente a varias concentraciones del efluente de refinación.....	117
Figura 42: Inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de cebolla frente a varias concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}).....	118
Figura 43: Indicadores de fitotoxicidad presentados en las plántulas de lechuga.....	121
Figura 44: Indicadores de fitotoxicidad presentados en las plántulas de cebolla.....	121



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Pablo Alfonso Valdez Padrón, en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación “Ensayo Toxicológico de efluentes líquidos de refinación de oro y la posible remoción de metales pesados Cobre (Cu) y Plomo (Pb) mediante el empleo de Zeolita natural”, de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, Junio de 2018.

Pablo Alfonso Valdez Padrón

C.I: 0103367355



Cláusula de Propiedad Intelectual

Pablo Alfonso Valdez Padrón, autor del trabajo de titulación "Ensayo Toxicológico de efluentes líquidos de refinación de oro y la posible remoción de metales pesados Cobre (Cu) y Plomo (Pb) mediante el empleo de Zeolita natural", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, Junio de 2018.

Pablo Alfonso Valdez Padrón

C.I: 0103367355



AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios por darme la oportunidad de poder cumplir con la realización de este trabajo y a mi familia por su ayuda, respaldo y motivación constantes.

A la Dra. Nancy García Alvear y a la Dra. Mayra Vera por su apoyo y soporte científico brindados durante el desarrollo de esta investigación.

A la directora del Centro de Estudios Ambientales (CEA) Dra. María Eulalia Vanegas, por brindarme las facilidades necesarias en el laboratorio para el desarrollo de esta tesis.

A la Ing. Diana Brazales, Ing. Anita Astudillo y al Ing. Daniel Bermejo, por el tiempo y ayuda entregados durante la realización de las distintas pruebas en el laboratorio.

A la Ing. Marcela Idrovo, directora del Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y no Metálicos (CESEMIN).

A todos quienes me ayudaron, motivaron y colaboraron de una u otra manera en la culminación de mi tesis.



DEDICATORIA

El presente trabajo investigativo va dedicado de manera muy especial a mis queridos padres Alfonso y María y a mis queridas hermanas Carmelina y Fanny, quienes con su aliento y apoyo incondicional me llevaron a cumplir con una meta más en mi vida profesional y personal.



ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA

mg/L: miligramos por litro.

g/mL: gramos por mililitro.

m²/g: metros cuadrados por gramo.

meq/g: miliequivalentes por gramo.

mL/min: mililitros por minuto.

mm: milímetros.

μm: micrómetros.

°C: grados centígrados.

pH: Potencial de Hidrógeno.

%W: porcentaje de humedad.

P_H: peso húmedo.

P_S: peso seco.

ρ_r: densidad real.

ρ_a: densidad aparente.

e: porosidad

m_a: masa del adsorbente.

m_s: masa del solvente.

V_p: volumen del picnómetro.

V_a: volumen del adsorbente.

d_s: densidad del solvente.

pH_i: pH inicial.

pH_f: pH final.

C_i: concentración inicial.

C_f: concentración final.

q_e: cantidad de iones metálicos adsorbidos.

t: tiempo.

T: temperatura.

v: velocidad.

rpm: revoluciones por minuto.

V: volumen de la solución.

Ø: tamaño de partícula.

s: cantidad de adsorbente.

σ: desviación estándar.

̄x: media.

CV: coeficiente de variación.

CI₅₀: concentración media inhibitoria 50.

UT: unidades de toxicidad.

PZC: Point of Zero Charge.

XRD: X-ray Diffraction.

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

US-EPA: United States Environmental Protection Agency.

FDA: Food and Drug Administration.

ISO: International Organization for Standardization.

OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos.

CIP: Carbon-In-Pulp.

CIC: Carbon-In-Column.

CIL: Carbon-In-Leach.

ADN: Ácido Desoxirribonucleico.

ROS: Reactive Oxygen Species.



CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Identificación del problema

La contaminación ambiental está identificada como una de las principales amenazas para la humanidad, siendo uno de los problemas principales hoy en día la gestión de los desechos y la calidad del agua. Este último recurso es uno de los componentes ambientales más afectados, debido a que diariamente las industrias descargan efluentes líquidos con concentraciones de metales relativamente bajas, pero que llegan a ser dañinas (Álvarez-Ayuso, García-Sánchez, & Querol, 2003; Çoruh, Turan, Akdemir, & Ergun, 2009). Las principales fuentes de metales pesados en aguas residuales y superficiales son: galvanoplastia y tratamiento de superficies metálicas, revestimiento de metales y plásticos, industria de la metalurgia, fabricación de baterías recargables, industria electrónica, refinerías de petróleo, pigmento para la industria del cuero, la minería y la producción de vidrio (Bektaş & Kara, 2004; Visa, 2016).

Según investigaciones realizadas por Mindiola, Pedraza, & Escalante (2008) y Markovic et al. (2015), se ha podido demostrar que, en drenajes mineros-metalúrgicos existen altas concentraciones de diferentes metales pesados que sobrepasarían la normativa ($Mn > 0,3 \text{ mg/L}$; $Zn > 2 \text{ mg/L}$; $Cu > 3 \text{ mg/L}$ y $Ag > 0,5 \text{ mg/L}$). El cobre se presenta en mayor concentración cuando se habla de descargas minero-metalúrgicas, en donde se puede observar una coloración verdosa-azulada que demuestra la presencia de dicho metal (Africano & Pinzón, 2004). Un monitoreo de control ambiental, realizado en el en el año 2017, en una de las fábricas de refinación de oro de la ciudad de Cuenca, evidenció que las aguas en el punto de descarga al alcantarillado presentan acidez con un pH aproximado de 4, que podría estar relacionado con la presencia de metales pesados (Inglezakis, Loizidou, & Grigoropoulou, 2003; Guzmán, 2010).

1.2 Efectos de los metales pesados en la salud

El problema por contaminación de metales pesados radica en que estos contaminantes son persistentes, no biodegradables y se acumulan fácilmente



en los organismos vivos, incluso a bajas concentraciones, causando enfermedades graves, ya que los iones hidratados son más tóxicos que los átomos metálicos, debido a que son más rápidos de absorber y perturbar los procesos enzimáticos (Visa, 2016). Estudios relacionados al problema, han concluido que los metales pesados pueden producir efectos tóxicos o inhibidores sobre el sistema de tratamiento de aguas negras, (especialmente en tratamientos biológicos) alterando las características físico-químicas de los cuerpos de agua (Velasco, 2002). Por otra parte, Miras (2009) y Nava-Ruíz & Méndez-Armenta (2011) indican que la salud humana es el aspecto de mayor riesgo, ya que concentraciones muy altas de metales en el organismo humano, pueden afectar gravemente al riñón, pulmón, hígado, sistema gastrointestinal y hematopoyético, sistema nervioso central y periférico, e incrementar el estrés oxidativo celular. Adicionalmente se puede afirmar que las aguas residuales contaminadas con iones metálicos, afectan las periferias de las ciudades, la producción agrícola, la piscicultura y la industria ganadera (Fuenzalida-Puelma, 1991).

1.3 Métodos utilizados en la eliminación de metales pesados

Se han venido aplicando varias técnicas de remediación para la eliminación de estos elementos tóxicos, las cuales dependen de la concentración inicial y la composición de los sistemas contaminantes (Visa, 2016). Entre las técnicas aplicadas se pueden destacar las siguientes: precipitación química, intercambio iónico, adsorción, fitoextracción, extracción con disolvente, ósmosis inversa, ultra y nanofiltración, procesos catalíticos y de membrana, procesos asistidos por radiación y con magnetismo, resinas de intercambio iónico, evaporación al vacío, biotecnología, coagulación, floculación, electrodiálisis, entre otros (Álvarez-Ayuso et al., 2003; Çoruh et al., 2009; Stojakovic, Milenkovic, Daneu, & Rajic, 2011; Rubio, Calderón, Gualtero, Acosta, & Rojas, 2015). Aunque algunas de estas técnicas son generalmente eficaces, no están exentas de inconvenientes tales como: alta inversión y costo de operación, generación de lodos contaminados, complejidad técnica, limitación a volúmenes bajos de efluentes y concentraciones bajas de metales (Álvarez-Ayuso et al., 2003; Minceva, Fajgar, Markovska, & Meshko, 2008).



Como alternativa paralela a las técnicas antes mencionadas, se han venido estudiando nuevos métodos para el tratamiento de efluentes industriales que sean simples, eficientes, de bajo costo, que permitan obtener resultados óptimos y permitan la conservación del medio ambiente. En este contexto, la adsorción puede representar una solución viable, empleándola en procesos de intercambio iónico con la posibilidad de procesamiento a gran escala, siendo más efectiva en costos de energía en comparación con otros procesos avanzados (Visa, 2016). El potencial de la zeolita natural como adsorbente de metales pesados, ha sido estudiado ampliamente debido a sus valiosas características de adsorción, por su obtención en grandes cantidades, por su bajo costo en comparación con otros adsorbentes y por la posibilidad de su regeneración y recuperación de los metales en procesos cíclicos (Bektaş & Kara, 2004; Sprynskyy, Buszewski, Terzyk, & Namieśnik, 2006; Minceva, Fajgar, Markovska, & Meshko, 2008).

1.4 Los Bioensayos en la evaluación de riesgos toxicológicos

Para determinar la calidad de los vertimientos, se cuentan con técnicas como los ensayos de toxicidad, medición de parámetros físico-químicos y monitoreo en campo (Bayona Pineda & López Celis, 2006). Los bioensayos son una herramienta importante para determinar la toxicidad de diferentes compuestos y conocer la sensibilidad de las diversas especies, evaluando los efectos de las sustancias ensayadas. Los efectos pueden ser tanto de inhibición como de magnificación y se evalúan por la reacción de los organismos tales como: muerte, crecimiento, proliferación, multiplicación, cambios morfológicos, fisiológicos o histológicos. Los bioensayos utilizando cepas de semillas son un importante indicador de toxicidad, ya que evidencia de una forma rápida y clara los posibles efectos fitotóxicos que una sustancia puede llegar a causar en los organismos vegetales (Pineda, 2006; Nureña-Velásquez & Sagástegui, 2014).

En varios ensayos toxicológicos la especie *Allium cepa* es reconocida por su alta sensibilidad como indicador de fitotoxicidad, por su buena correlación con otros sistemas de prueba, fácil manejo y bajo costo (Pathiratne, Hemachandra, & De Silva, 2015a; Zanin et al., 2017b). Por otro lado, las pruebas con *Lactuca sativa*, también son recomendadas para la evaluación de posibles riesgos



ambientales, ya que presentan varias ventajas como: la simplicidad, rapidez y confiabilidad; son pruebas de bajo costo y las especies pueden ser más sensibles al estrés ambiental en comparación con otros organismos. La planta *Lactuca sativa* es recomendada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) para la determinación de los efectos ecológicos de las sustancias tóxicas y también es recomendada por otras organizaciones para las pruebas de toxicidad estándar (Charles et al., 2011).

1.5 Alcance del estudio

- Las hipótesis generales planteadas para esta investigación fueron:
 - * La zeolita natural removería altos porcentajes de metales pesados presentes en los efluentes residuales de refinación de oro.
 - * Los efluentes de refinación de oro tratados con la zeolita natural producirían toxicidad sobre las semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa*.
- Las hipótesis específicas fueron las siguientes:
 - * Los efluentes residuales del proceso de refinación del oro, sometidos al proceso de adsorción con zeolita, evidenciarían una menor concentración de Cu y Pb que en los efluentes no sometidos, estando dentro de la normativa vigente ($<0,5\text{mg/L}$ para Pb y $<1\text{mg/L}$ para Cu).
 - * Los parámetros de adsorción tales como pH, tiempo de remoción, cantidad de metal, cantidad de adsorbente y tamaño de partícula, estarían incidiendo en el porcentaje de remoción de los metales Pb y Cu.
 - * Las semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa* expuestas al efluente de refinación tratados con la zeolita, presentarían menor porcentaje de germinación que las semillas no expuestas al efluente.
 - * Las semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa* expuestas al efluente de refinación tratados con la zeolita, presentarían menor tamaño de raíz e hipocotilo que las semillas no expuestas al efluente.
- Los principales objetivos planteados para este trabajo son:
 - * Determinar la efectividad de la zeolita natural como adsorbente de los metales pesados presentes en aguas residuales de refinación de oro.



- * Determinar la toxicidad de los efluentes de refinación de oro sobre las semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa*.
- Los objetivos específicos son los siguientes:
- * Determinar la concentración de metales pesados Cu y Pb presentes en los efluentes de refinación de oro tratados y no tratados con zeolita natural y compararla con la normativa.
 - * Evaluar el porcentaje de remoción de metales pesados con Zeolita, según los diferentes parámetros como pH, tiempo de contacto, cantidad de metal, cantidad de adsorbente y tamaño de partícula.
 - * Determinar el porcentaje de germinación en las semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa* expuestas al efluente tratado con zeolita natural.
 - * Determinar el tamaño de la raíz e hipocotilo en las semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa* expuestas al efluente tratado con zeolita natural.



CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 LA METALURGIA DEL ORO

Brown et al. 2009, define a la metalurgia como la ciencia y la tecnología de la extracción de los metales de sus fuentes naturales y la preparación para su uso práctico. Por lo general implica varias etapas como la extracción desde los yacimientos, concentración o preparación del mineral para su tratamiento, reducción del mineral para obtener el metal, refinamiento del metal y aleaciones.

2.1.1 Técnicas de recuperación del Oro

Uno de los procesos más utilizados para recuperar el oro es aquel en donde se utiliza carbón activado en pulpa de mineral (CIP). En este proceso el mineral es reducido a tamaños finos (generalmente menores a 1mm) y es agitado en tanques con cianuro en donde se produce la adsorción del oro por parte del carbón (Mas et al., 2005). El carbón activado es sometido después a un proceso de desorción, teniendo como resultado una solución con alta concentración del metal que será luego recuperado por electrodeposición (Alguacil, 1995). Existen también los procesos de adsorción en columna (CIC) y los que trabajan por lixiviación (CIL), (Mular & Barratt, 2002).

Puesto que el carbón activado también tiene la propiedad de adsorber compuestos orgánicos (McGuire & Suffet, 1981), este luego es reactivado para una próxima adsorción. En la reactivación se eliminan los compuestos orgánicos por medio del calentamiento a más 600°C, y se restituyen los sitios activos, alcanzando propiedades similares al carbón nuevo (Ania & Concepción, 2011; Ledesma Cano, 2013). La electrodeposición es un método utilizado para la recuperación final del oro desde las soluciones obtenidas en el proceso de desorción o elución del carbón cargado. En este proceso se aprovecha el paso de la corriente eléctrica a través de una solución conductora, provocando que las especies metálicas presentes (cationes) pasen hacia el polo negativo (cátodo) de una celda electroquímica (Parillo Colque, 2014).



2.1.2 Técnicas de refinación del oro

Según Brown et al. (2009), la refinación es el tratamiento de un producto metálico crudo, relativamente impuro, de un proceso metalúrgico para aumentar su pureza y definir mejor su composición. El material cargado en los cátodos requiere refinación posterior que se la puede realizar mediante las siguientes técnicas:

2.1.2.1 Refinación con Agua Regia

El agua regia es la mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico en proporciones 3:1 o 4:1. Normalmente se aplica para refinar material con un alto contenido de oro, en donde la plata no debe sobrepasar el 5 %, o que un alto contenido de cobre permitiera el ataque ácido, incluso en presencia de la plata. En esta técnica el oro pasa a la disolución acuosa, mientras que la plata se recupera mediante cementación. El oro se puede recuperar por reactivos precipitantes o por extracción con solventes. Se obtiene un metal del 99,99% de pureza (Alguacil, 1995; Ponce Sánchez, 2005).

2.1.2.2 Refinación con Ácido Nítrico

Este reactivo es eficiente para captar desde la disolución los metales base y la plata que se encuentran con el oro, sin embargo, los metales deben estar en una relación de 3:1, por ejemplo, tres partes de metales como la plata y el cobre por una de oro. La plata y el cobre forman nitratos solubles y el oro no es atacado por el ácido. De la disolución resultante, la plata se recupera por precipitación como cloruro de plata. El residuo que queda después de la lixiviación con ácido nítrico se lava con ácido clorhídrico y se funde. Se obtiene una pureza del 99,9 % (Alguacil, 1995; Ponce Sánchez, 2005).

2.1.2.3 Refinación con Ácido Sulfúrico

Así mismo, como en el caso del ácido nítrico, se necesita de la aleación con plata o cobre del material aurífero para rebajar el contenido neto de este metal precioso y permitir la lixiviación con ácido sulfúrico, que en el caso de la plata, la relación óptima está comprendida entre 2-5 Ag: 1 Au. La formación de sulfatos solubles al solubilizarse la plata y otros metales, da lugar a un residuo en forma de arena aurífera que posteriormente se puede fundir. En el proceso



no se obtiene un oro de gran pureza, pero es aplicable en procesos de refinación de cobre con bajos costos y/o rendimientos. La plata se recupera de la disolución de lixiviación mediante cristalización del sulfato de plata y cementación con hierro, zinc o bien directamente mediante cementación de la disolución con cobre (Alguacil, 1995; Ponce Sánchez, 2005).

2.1.2.4 Procesos Miller y Wohlwill

El proceso Miller se basa en el paso de gas cloro a través del oro fundido, sin refinar, haciendo que la plata y otros metales básicos se vuelvan sólidos y floten en la parte superior. El oro de aproximadamente 98% de pureza luego es electrolíticamente refinado para eliminar el platino y el paladio. Por otro lado, el proceso Wohlwill es un proceso electroquímico en donde se utiliza una barra de 95% de oro puro como un ánodo y pequeñas hojas de oro puro de 24 quilates como cátodo. Una corriente pasa a través del sistema, teniendo ácido tetracloroaúrico como un electrolito; el oro puro se acumula en el cátodo y se lo puede fundir (Alguacil, 1995; Ponce Sánchez, 2005).

Tabla 1: Comparación entre diferentes métodos de refinación.

<i>Técnica de refinación</i>	<i>Ventaja</i>	<i>Desventaja</i>	<i>Limitación</i>
Ácido Nítrico	Disuelve los metales base y la plata presentes en el mineral a refinar	No es aplicable cuando hay presencia de platino, rodio o iridio	No permite tratar leyes superiores al 30%
Ácido Sulfúrico	Disuelve la plata y otros metales que forman sulfatos	La presencia de plomo imposibilita la refinación	No permite tratar leyes superiores al 30%
Agua Regia	Obtención de alta ley de mineral refinado	La presencia de plata tiende a formar el cloruro de plata	Solo es aplicable para leyes superiores al 95%
Wohlwill	Elevada pureza del oro refinado	La presencia de plata permite obtener cátodos impuros	Alta temperatura, tratamiento sucesivo de algunos residuos de oro
Miller	Elevada pureza del oro refinado	Formación de finos de oro en la celda electrolítica	Trabajo a muy elevada temperatura

Fuente: Ponce Sánchez (2005).

2.1.3 Efluentes residuales de procesos metalúrgicos

La contaminación industrial es muy variada ya que las características del agua residual están directamente relacionadas con su procedencia. La gama de



contaminantes en los vertidos industriales es amplia, encontrándose iones metálicos, productos químicos, hidrocarburos, detergentes, pesticidas, productos radioactivos, contaminantes emergentes, entre otros (García García, 2004). Muchas industrias, como las de acabado de metales y las de minería, tienen problemas asociados con la contaminación ambiental, debido a que generan aguas de procesos o de escorrentía contaminadas con metales pesados (Beyazit, Peker, & Ergun, 2003).

Mindiola et al., (2008), señalan que en el proceso de refinación o purificación del oro, está implicada la utilización de ácidos, especies oxidantes, agentes complejantes y reactivos químicos diversos. Afirman también, que los efluentes de los procesos de refinación química del oro, en su caracterización fisicoquímica, reportan valores de concentración de iones metálicos de cobre, plata, aluminio, sodio, zinc, níquel, y un pH que sobrepasan la normativa ambiental, y afirman que los resultados de la caracterización por si solos no muestran el grado de contaminación que estos efluentes pueden estar ocasionando. Por su parte Chan (2014), afirma que los residuos ácidos evacuados por las industrias son mayormente peligrosos pues son residuos diluidos de ácidos clorhídrico, sulfúrico y a veces nítrico. El método principal de tratamientos es la neutralización, independientemente del grado de acidez o del origen del residuo ácido.

2.2 LOS METALES PESADOS

Según Navarro-Aviñó et al. (2007), los metales pesados son aquellos elementos químicos que presentan una densidad igual o superior a 5g/cm^3 cuando están en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalinotérreos), y se clasifican en:

Oligoelementos o micronutrientes: necesarios en pequeñas cantidades para los organismos, pero tóxicos cuando exceden cierto nivel umbral. Incluyen Arsénico, Boro, Cobalto, Cromo, Cobre, Molibdeno, Manganeso, Níquel, Selenio y Zinc.



Elementos sin función biológica conocida: son altamente tóxicos e incluyen Bario, Cadmio, Mercurio, Plomo, Antimonio, Bismuto.

Herbello Hermelo (2007), aclara que algunos metales son considerados esenciales para los organismos vivos en niveles adecuados. Por ejemplo, el Fe está ligado a la hemoglobina y es fundamental para el transporte de oxígeno en la sangre, el Co forma parte de la vitamina B₁₂ y otros como el Cu, Mn, Zn y Co están presentes en diversas reacciones enzimáticas.

Por otra parte Baird (2001), afirma que los metales pesados pueden resultar muy tóxicos para los seres humanos en concentraciones muy altas. El mercurio, plomo, cadmio, arsénico, cobre, son los que presentan mayor peligro ambiental debido a su uso continuo, alta toxicidad y amplia distribución. A diferencia de los compuestos orgánicos, los metales pesados son totalmente no degradables y tienden a acumularse en organismos acuáticos y en los tejidos vivos a lo largo de la cadena alimentaria (Marina Trgo, Medvidović, & Perić, 2011). La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada a la concentración del producto químico en el ambiente (Molina Ibáñez, 2003).

2.2.1 Contaminación por metales pesados

La contaminación se produce en varios tipos de aguas residuales industriales provenientes de operaciones mineras, ingeniería metalúrgica, procesos de fabricación de baterías, producción de pinturas y pigmentos, cerámica y vidrio, galvanoplastia y centrales nucleares. Las aguas residuales comúnmente incluyen Ni, Cu, Cd, Cr y Pb (Herbello Hermelo, 2007; S. Wang, Terdkiatburana, & Tadé, 2008; Karatas, 2012).

Investigadores como Gavrilesescu (2004) y Baker, Massadeh, & Younes (2009), afirman que los niveles crecientes de metales tóxicos que se descargan en el medio ambiente como desechos industriales, representan una seria amenaza para la salud humana, los recursos vivos y los sistemas ecológicos, en tanto que la descarga directa de estos desechos en el sistema de alcantarillado podría afectar negativamente al posterior tratamiento biológico de las aguas



residuales. La presencia de los metales pesados en la biosfera y su toxicidad en bajas concentraciones, se ha convertido en un problema de importancia creciente por razones inclusive evolutivas y nutricionales (Nuić, Trgo, Perić, & Vukojević Medvidović, 2013). Adicionalmente, información proporcionada por Merrikhpour & Jalali (2013), revela que son muchos los elementos tóxicos descargados al medio ambiente y que están causando grave contaminación del suelo y agua. Metales como el cadmio, cobre, níquel y plomo son los que comúnmente se hallan en muchas aguas residuales industriales.

2.2.2 Toxicidad de los Metales Pesados

Según Baker et al., (2009), la toxicidad de los metales depende de la forma química del elemento, de la concentración y la persistencia. Un elemento indispensable para un ser vivo en concentraciones traza puede llegar a ser muy tóxico en concentraciones elevadas. Por ejemplo, la toxicidad del plomo como el ion Pb^{2+} y el Pb en forma de molécula covalente, difieren sustancialmente. Navarro-Aviñó et al. (2007), indican que la toxicidad se da frecuentemente por la imposibilidad de un organismo afectado para mantener los niveles necesarios de excreción, agravándose el proceso (biomagnificación) durante el paso por las distintas cadenas tróficas. La toxicidad de los metales pesados radica en que son bioacumulables, pudiendo alcanzar niveles peligrosos en microorganismos, peces y plantas, y ser transferidos a los seres humanos a través de la cadena alimentaria. También se pueden acumular en los sedimentos de las corrientes y solo se liberarán cuando se distribuyan durante los períodos de flujos elevados (Kocasoy & Şahin, 2007). Por su parte Manahan (2006), explica que algunos metales como los de transición están entre los más dañinos por su toxicidad en el ser humano y son de gran interés. Se conoce que pueden precipitar biocompuestos de fosfato o catalizar su descomposición. La causa primaria del elevado nivel de toxicidad a nivel químico, es que los metales pesados poseen una gran capacidad para unirse con moléculas orgánicas. Algunos metales pesados tienen afinidad por el azufre evitando la función normal de las enzimas y formando enlaces con ellas a través de sus grupos con azufre, de ahí su mecanismo de acción toxica, puesto que las enzimas, que controlan la velocidad de las reacciones metabólicas críticas en el cuerpo, no funcionan normalmente (Baird, 2001).



2.2.3 Efectos sobre la salud

Los metales son esenciales para todos los organismos aerobios y anaerobios, sin embargo se ha comprobado que su presencia en grandes cantidades afecta seriamente a la salud humana. El cuerpo humano no puede procesar y desechar los metales pesados y como resultado son depositados en varios órganos internos causando reacciones adversas y serios daños en el salud (Gavrilescu, 2004). Nava-Ruíz, & Méndez-Armenta (2011) destacan que los metales pesados afectan los procesos celulares esenciales causando daño neuronal por estrés oxidativo, por la interferencia con calcio y por unión a proteínas, lo que lleva a procesos de muerte celular (necrosis o apoptosis) en el sistema nervioso central y periférico. Recalcan también que la severidad y el daño de estos metales dependen del tiempo, nivel de exposición, susceptibilidad de la persona y de la ruta por la cual el metal sea absorbido. Son extremadamente tóxicos a concentraciones de trazas y causan daño al ADN, producen cáncer e inducen efectos clastogénicos y aneugénicos incluyendo mitosis y alteración de la citocinesis (Zanin et al., 2017b). Por otro lado, García et al. (2005); Navarro-Aviñó et al. (2007) y Calao & Marrugo (2015), citan algunas enfermedades asociadas con ciertos metales pesados (arsénico, cadmio, plomo, mercurio) y son: bronquitis; cáncer de esófago, laringe, próstata, riñón, pulmón y vejiga; hepatotoxicidad; enfermedades vasculares; enfermedades respiratorias (enfisema); nefrotoxicidad; afecciones al sistema reproductor (infertilidad); alteraciones neurológicas; hipertensión; enfermedades vasculares y óseas; anemia, daños al sistema nerviosos central, entre otros.

Haciendo hincapié en las alteraciones neurológicas, García et al. (2005) y Okoye, Ejikeme, & Onukwuli (2010), señalan que los principales efectos de la exposición fetal e infantil a niveles incrementados, generaría déficit de atención, disminución del rendimiento escolar, impulsividad, agresividad y conducta delictiva; retraso mental, alteraciones visuales, trastornos de hiperactividad y aprendizaje, disminución del coeficiente intelectual. Navarro-Aviñó et al. (2007), recalcan la gran afinidad de los metales pesados (como principales ligandos) por grupos sulfhidrilo, radicales amino, fosfato, carboxilo e hidroxilo. Tales uniones ligando-metal puede ser muy perjudiciales para la célula,



presentándose posteriormente fenómenos de estrés oxidativo, que ocasionan daños como: inactivación de proteínas y enzimas, peroxidación lipídica de membranas y efectos dañinos sobre el ADN (Calao & Marrugo, 2015). Es necesario considerar que los efectos, ante la presencia de varios metales, pueden ser tanto tóxicamente sinérgicos o antagónicos (reducción de la toxicidad al mezclase) por lo que es difícil dar una buena predicción sobre los efectos reales de los contaminantes en el medio, ya que estos pueden no matar a la persona pero producir daños a nivel genético o fisiológico. Los iones Cu^{2+} y Pb^{2+} son dos contaminantes catiónicos importantes. La presencia de exceso de plomo en el agua potable causa enfermedades como anemia, encefalopatía y hepatitis. Los iones cobre pueden depositarse en el cerebro, la piel, el hígado, el páncreas y el miocardio, causando graves efectos toxicológicos en humanos y animales (S. Wang, Terdkiatburana, & Tadé, 2008).

2.2.3.1 El Plomo

El plomo lidera la lista de amenazas ambientales porque es altamente tóxico. Este metal es retenido por órganos como el hígado, corteza y médula renal, vaso y pulmón, durante largo tiempo (Molina Ibáñez, 2003), incluso en baja concentración, se ha demostrado que el plomo causa daño cerebral en los niños (P. C. Mishra & Patel, 2009). Generalmente el plomo ingresa al organismo a través de la cadena alimentaria, ya que muchos metales se concentran en plantas y animales, especialmente en peces (Biškup & Subotić, 2000). Los síntomas tóxicos son anemia, insomnio, dolor de cabeza, mareos, irritabilidad, debilidad de los músculos, alucinaciones y daños renales (Buasri, Chaiyut, Phattarasirichot, Yongbut, & Nammueng, 2008).

2.2.3.2 El Cobre

El cobre por su parte, es uno de los metales pesados que más está presente en las industrias como las de minería, metalurgia, petróleo, elaboración de colorantes, pigmentos, fundiciones, galvanoplastia, entre otros (Stylianou, Inglezakis, Moustakas, Malamis, & Loizidou, 2007). Las especies de cobre en las aguas residuales industriales y mineras son: ion cobre (Cu^{2+}), carbonato de cobre (CuCO_3), hidróxido de cobre (CuOH_2) y complejos de cobre orgánico de



los cuales las concentraciones pueden alcanzar hasta 120-500mg/L. La ingesta de cobre por encima de 1.3mg/L puede causar problemas en el sistema digestivo, daño renal y hepático y mutación del ADN (Korkmaz, Özmetin, Ali FİL, & Yaşar, 2013). El cobre también es muy peligroso para la vida acuática ya que en concentraciones inferiores a 1mg/L puede resultar tóxico para algunos peces (Kocasoy & Şahin, 2007).

2.2.4 Metales pesados en suelos, plantas y animales

Las plantas que se desarrollan en suelos contaminados absorben en general más oligoelementos y la concentración de éstos en los tejidos vegetales está directamente relacionada con su abundancia en los suelos. Si las concentraciones de metales pesados en el suelo es excesiva, se generaría un impacto en la calidad de los alimentos, en la producción de cultivos y en la conservación del medio ambiente, debido a que estos se mueven a través de la cadena alimenticia, provocando una biomagnificación que afecta a su vez a los animales y sobre todo a los seres humanos (Puga et al., 2006). Sin embargo, la toxicidad de los metales depende de la biodisponibilidad (fracciones solubles en agua y disponibilidad para las plantas) más que la concentración total (Jiwan et al., 2013). Según mencionan Prieto Méndez, González Ramírez, Román Guitiérrez, & Prieto García (2009), la absorción y posterior acumulación depende de la movilidad que tienen los metales desde la solución presente en el suelo, hacia la raíz de la planta. La bioacumulación en plantas se refiere a la agregación de contaminantes; algunos de ellos son más susceptibles a ser fitodisponibles que otros. La movilización de metales pesados en el suelo también está influida por factores como: el pH, potencial redox del suelo, la composición iónica de la solución del suelo, la capacidad de intercambio catiónico y/o aniónico, la presencia de carbonatos, materia orgánica, textura, entre otras (Sahuquillo et al., 2003). Cuanto mayor sea la acidez, más solubles y móviles se vuelven los metales y es más probable de que se absorban y acumulen en las plantas. Algunas especies son resistentes al metal, en cambio otras acumulan en la parte aérea en forma no tóxica. Ciertas plantas son capaces de acaparar cantidades excesivas de metales pesados (hiperacumuladoras) y son plantas características de suelos altamente contaminados (Prieto Méndez et al., 2009; Martin & Griswold, 2009).



Los metales al bioacumularse en los suelos causan inhibición del crecimiento normal y desarrollo de las plantas, clorosis de las hojas, alteraciones en los procesos fotosintéticos de las plantas, inhibición de las actividades enzimáticas, desequilibrio hídrico, una baja población microbiana en el suelo, alteraciones en la permeabilidad de la membrana, alteración en la nutrición mineral, entre otras (Navarro-Aviñó et al., 2007; Yadav, 2010). Todos los metales pesados, a pesar de que algunos de ellos son micronutrientes esenciales, tienen sus efectos tóxicos sobre los organismos vivos a través de la interferencia metabólica y la mutagénesis (Govind, 2014), sin embargo las plantas expuestas a concentraciones excesivas de metales pesados alteran la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS). La sobreproducción de ROS y la aparición de estrés oxidativo en las plantas, podría ser la consecuencia indirecta de la toxicidad de los metales pesados (Yadav, 2010).

Llugany et al. (2007), afirman que los elementos metálicos pueden filtrarse en aguas subterráneas y afectar la cadena alimenticia, ya que no se eliminan de los sistemas acuáticos por métodos naturales y se enriquecen con sustancias orgánicas minerales. En este sentido, los animales también pueden retener metales al comer plantas, peces o beber agua contaminada. Los metales tóxicos al no ser excretados por los animales, se almacenan principalmente en los órganos, así como en la piel, el cabello y los huesos (Martin & Griswold, 2009; Govind, 2014).

2.2.5 Normativa sobre los metales pesados Pb y Cu

En el Anexo 1 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, se da a conocer la Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes: Recurso Agua, en donde constan los límites máximos permisibles en lo que respecta a la descarga al sistema de alcantarillado público. A continuación se presentan los valores permisibles correspondientes a los parámetros de Cu y Pb.



Tabla 2: Límites máximos permisibles de descarga al alcantarillado para el Cu y el Pb.

<i>Parámetros</i>	<i>Unidad</i>	<i>Límite máximo permisible</i>
Cobre	mg/L	1,0
Plomo	mg/L	0,5

Fuente: Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (2015).

2.3 TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIALES

2.3.1 Métodos convencionales

Precipitación Química: requiere el uso de productos químicos y la adición de coagulantes tales como alumbre, cal, piedra caliza, sales de hierro y otros polímeros orgánicos. La reacción de estos productos químicos con los iones de metales pesados, forman precipitados insolubles. Los procesos convencionales de precipitación química incluyen la precipitación de hidróxidos y la precipitación de sulfuros (Ahalya, Ramachandra, & Kanamadi, 2003; Fu & Wang, 2011).

Intercambio Iónico: es el proceso mediante el cual un ion se elimina de una solución acuosa y es reemplazado por otra especie iónica (Keng, Lee, Ha, Hung, & Ong, 2014). El intercambio se da comúnmente con matrices que son resinas de intercambio iónico, ya sea resina sintética o natural (Barakat, 2011).

Deposición electroquímica: este proceso usa electricidad para pasar una corriente a través de una solución acuosa portadora de metal que contiene una placa de cátodo y un ánodo insoluble (Barakat, 2011).

Filtración por membrana: en esta técnica están los procesos de: ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y la electrodialisis. Estos procesos implican el uso de membranas semipermeables para la recuperación de iones metálicos (ósmosis inversa y electrodialisis) y de membranas de diferente porosidad impulsadas a diferentes presiones (ultrafiltración y nanofiltración) (Ahalya et al., 2003; Ahluwalia & Goyal, 2007).

Adsorción (Convencional): es un método eficiente, conveniente y económico para el tratamiento de aguas residuales. Es de gran acogida debido a la flexibilidad en el diseño y la operación, la alta eficiencia de eliminación y la posibilidad de que la mayoría de los adsorbentes puedan regenerarse y reutilizarse mediante un proceso adecuado de desorción (Keng et al., 2014). Con este método se puede eliminar una amplia variedad de contaminantes ya que es de alta capacidad, cinética rápida y posiblemente selectiva. Dependiendo de la estructura física del adsorbente, se puede evaluar el rendimiento de este método (Rubio et al., 2015). Los procesos de adsorción por carbón activado y la adsorción con nanotubos de carbono, son parte de este sistema convencional (Fu & Wang, 2011). Otros métodos convencionales empleados para la remoción de metales son: la electrocoagulación; electroflotación; cementación; coagulación-floculación; flotación; electrofloculación y fotocátalisis en la degradación de metales pesados (Ahluwalia & Goyal, 2007; Rubio et al., 2015).

Aunque todas las técnicas de tratamiento de aguas residuales pueden emplearse para la eliminación de metales pesados, éstas tienen sus ventajas y limitaciones propias. A continuación se da a conocer algunas ventajas y desventajas de algunas técnicas de remoción de iones metálicos.

Tabla 3: Ventajas y desventajas de diferentes métodos convencionales en la eliminación de metales pesados.

Método	Ventajas	Desventajas
Precipitación química	Es efectiva por ser relativamente sencilla de operar, económica y selectiva.	El proceso se ve afectado por un pH bajo y la presencia de otras sales (iones); requiere una gran cantidad de productos químicos y genera excesiva cantidad de lodo contaminado que requiere tratamiento adicional.
Intercambio iónico	Alta capacidad de tratamiento de agua residual; alta eficiencia de eliminación y la rápida cinética.	La matriz se ensucia fácilmente con sustancias orgánicas y otros sólidos; no es selectivo y es altamente sensible al cambio de pH de la solución. La regeneración de las resinas de intercambio con reactivos químicos, puede causar una contaminación secundaria grave. Alto costo de energía.



Deposición electroquímica	Es una tecnología "limpia" sin presencia de residuos permanentes para la separación de metales pesados. No produce muchos lodos.	La corrosión hace que los electrodos sean reemplazados frecuentemente. Alta inversión de capital inicial y costoso suministro de electricidad.
La ósmosis inversa y electrodiálisis	Alta eficiencia, operación fácil y ahorro de espacio. Eliminar una amplia gama de especies disueltas del agua.	Costo de operación elevado; formación de hidróxidos metálicos en la electrodiálisis que obstruyen la membrana.
Ultra y nanofiltración	Facilidad de operación; confiabilidad y consumo relativamente bajo de energía; alta eficiencia de eliminación de contaminantes	Generación de lodo contaminado con metales; el alto costo; la complejidad del proceso; ensuciamiento de la membrana y el bajo flujo de permeado.

Fuente: (Ahalya et al., 2003; Ahluwalia & Goyal, 2007; Barakat, 2011; Fu & Wang, 2011; Rubio et al., 2015).

2.3.2 Métodos no convencionales

Dentro de los métodos no convencionales se encuentran generalmente los procesos de adsorción. Según explica Rubio et al. (2015), la adsorción es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia se transfiere desde la fase líquida a la superficie de un sólido. El método es efectivo y económico para el tratamiento de aguas residuales de metales pesados, ya que ofrece flexibilidad en el diseño y operación, pudiendo generar efluentes tratados de alta calidad. Además, debido a que la adsorción es a veces reversible, los adsorbentes se pueden regenerar mediante un proceso de desorción adecuado (Fu & Wang, 2011).

Algunos procesos de adsorción dentro de esta rama son:

- **La Biosorción:** puede definirse como la capacidad de los materiales biológicos para acumular metales pesados a partir de aguas residuales a través de vías de absorción fisicoquímicas o metabólicamente mediadas (Ahalya et al., 2003). Las principales ventajas de la biosorción son su alta efectividad para reducir la concentración de iones metálicos (incluso en soluciones acuosas muy diluidas) y el uso de biosorbentes de bajo costo. Los biosorbentes típicos pueden provenir de tres fuentes: biomasa no viva (corteza, lignina, camarón, kril, calamar, caparazón de cangrejo, etc.); biomasa microbiana (bacterias, hongos y levadura) y biomasa de algas (Gavrilescu, 2004; Fu & Wang, 2011). Todos son considerados por su amplia disponibilidad, por su bajo costo y adsorción rápida (Fu & Wang, 2011), sin embargo la eficiencia de la biosorción



depende de muchos factores como: la capacidad, afinidad y especificidad de los biosorbentes y sus condiciones físicoquímicas en los efluentes (Ahluwalia & Goyal, 2007).

- **Adsorbentes de bajo costo:** entre los procesos no convencionales de bajo costo se destacan la adsorción con desechos de operaciones industriales (cenizas volantes, carbón y óxidos); con materiales naturales orgánicos (quitosano) e inorgánicos (zeolitas, arcillas); adsorción con biopolímeros, hidrogeles, perlas de sílice, plantas o desechos lignocelulósicos y la fitorremediación. Estos son algunos de los adsorbentes empleados para remover colorantes iónicos, metales pesados, materiales radioactivos, entre otros contaminantes orgánicos e inorgánicos generados por efluentes industriales (Šljivić, Smičiklas, Pejanović, & Plečaš, 2009; Wang & Peng, 2010; Rubio et al., 2015).

Los adsorbentes de bajo costo parecen ser una excelente opción para la remoción de metales pesados sin inconvenientes comunes de otros métodos. Las zeolitas tienen una gran área superficial, alta capacidad de intercambio iónico y una estructura de poros tetraédrica adecuada que las convierten en un excelente adsorbente para la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas (Khodadadi, Malekpour, & Ansaritabar, 2017).

2.4 LA ZEOLITA NATURAL

2.4.1 Generalidades

Este mineral como un gran recurso potencial se encontró por primera vez en 1756 y se extrae en varios depósitos en todo el mundo. Actualmente se produce sintéticamente, adaptando sus propiedades para aplicaciones específicas (Shi et al., 2009). Contiene aluminio-silicatos hidratados, cationes alcalinos y alcalino-térreos en una estructura cristalina tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 los que están unidos a través de átomos de oxígeno (Montalvo, 2012). La sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} y la presencia de grupos funcionales superficiales (OH^-), define la carga negativa de la estructura, la cual es compensada por cationes de metal alcalino y alcalinotérreo. Por lo tanto, las



zeolitas naturales aparecen como intercambiadores de cationes al poseer carga negativa sobre la superficie (Mozgawa, Król, & Pichór, 2009; Margeta, Logar, Šiljeg, & Farkaš, 2013).

Los cationes de metales pesados pueden inmovilizarse en este adsorbente mediante dos mecanismos: intercambio iónico y quimisorción. El intercambio iónico implica la sustitución de iones presentes en la red cristalina de la zeolita por iones metálicos de la solución. En la quimisorción, la formación de complejos de esfera externa puede dar lugar a la creación de enlaces químicos fuertes entre la superficie del mineral y los metales. Esto se debe al hecho de que grupos funcionales OH^- forman enlaces químicos fuertes con iones metálicos fuera de la envoltura de hidratación (Mozgawa et al., 2009).

De acuerdo a Montalvo (2012), la estructura de la zeolita está caracterizada por:

- La capacidad de ganar y perder agua reversiblemente y adsorber moléculas de determinados tamaños (tamizador molecular).
- Intercambiar sus iones catiónicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sin sufrir cambios significativos en su estructura (actúa como intercambiador de iones o adsorbente para compuestos inorgánicos u orgánicos (Jiwan et al., 2013; Koshy & Singh, 2016)).
- Buena capacidad catalítica debido a su gran área superficial ($24,9\text{m}^2/\text{g}$).
- Capacidad de regeneración.

2.4.2 Propiedades

Para Morali (2006) y Curi et al. (2006), la utilidad de las zeolitas depende principalmente de sus propiedades de intercambio iónico y de adsorción, que se atribuyen principalmente a:

- Iones intercambiables relativamente inocuos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) que proporcionan capacidades de intercambio iónico.
- Estructura porosa y disponibilidad de grandes volúmenes de espacio interno (Kapanji, 2009). Con poros suficientemente anchos, las



moléculas adsorbidas forman una monocapa y a medida que aumenta la adsorción se van formando multicapas.

- Composición química específica (relación Si/Al, capacidad de intercambio catiónico, etc.).
- Varias superficies cargadas negativamente. La polaridad superficial y la distribución del tamiz molecular corresponden a la afinidad por sustancias polares como el agua (Kapanji, 2009).

Las zeolitas naturales tienen sus ventajas ante otras resinas orgánicas comúnmente usadas porque son baratas; tienen una excelente selectividad; son de tamaño compacto y permiten un mantenimiento sencillo y económico en las aplicaciones a gran escala (Margeta et al., 2013). Por otra parte, un pretratamiento de este adsorbente mejora su capacidad de intercambio iónico y la eficiencia de eliminación debido a su acondicionamiento (Barakat, 2011). Por ejemplo, el uso de zeolitas sintéticas baratas como la zeolita 4A puede ser una alternativa, ya que tiene una composición química definida y una capacidad de intercambio catiónico alta y constante (Biškup & Subotić, 2000), sin embargo, los estudios sobre este tipo de zeolitas tienden a centrarse en la determinación de los parámetros termodinámicos, y en general, no se han considerado para aplicaciones ambientales (Pitcher, Slade, & Ward, 2004).

Una desventaja de usar zeolita natural para el tratamiento del agua residual en lugar de la sintética, es la alta capacidad de intercambio de los cationes tales como Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} y Mg^{2+} presentes en el agua residual, los cuales competirán con los cationes tóxicos como por ejemplo Cu^{2+} y Zn^{2+} . Estos estudios han proporcionado una base para futuras investigaciones (Kocasoy & Şahin, 2007). Otro problema con la zeolita es su separación después de los procesos de adsorción, pero el problema se podría resolver modificándolas magnéticamente, ya que así se pueden separar convenientemente de las soluciones usando un imán externo (Khodadadi et al., 2017).

2.4.3 Tipos de Zeolita

Montalvo (2012), explica que existen cerca de 50 tipos de zeolitas naturales con diferentes composiciones mineralógicas dependiendo de su estructura y la



relación Si/Al. De este grupo de minerales los más importantes, según Markovic et al. (2015), son: analcita, clinoptilolita, heulandita, fillipsita. A continuación en la tabla 4, se detallan las zeolitas más comunes.

Tabla 4: Tipos de zeolitas y su relación Si/Al.

Tipo de zeolita	Rango relación Si/Al
<i>Analcita</i>	1,00 – 3,00
<i>Clinoptilolita</i>	2,92 – 5,04
<i>Chabazita</i>	1,43 – 4,18
<i>Edingtonita</i>	1,00 – 2,00
<i>Erionita</i>	3,05 – 3,99
<i>Faujasita</i>	1,00 – 3,00
<i>Ferrierita</i>	3,79 – 6,14
<i>Heulandita</i>	2,85 – 4,31
<i>Laumontita</i>	1,95 – 2,25
<i>Mordenita</i>	4,19 – 5,79
<i>Natrolita</i>	1,50
<i>Fillipsita</i>	1,45 – 2,87
<i>Stibilita</i>	2,50– 5,00
<i>Wairakita</i>	2,00

Fuente: Montalvo (2012).

La clinoptilolita con fórmula química $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, es una de las más abundantes y se encuentra en depósitos grandes con una pureza suficientemente alta, por lo que ha recibido amplia atención debido a su buena capacidad para adsorber cationes de metales pesados tales como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} . Las rocas zeolíticas características contienen entre 60 a 90% de clinoptilolita, siendo el resto principalmente feldespatos, arcillas, vidrio y cuarzo (Can, Balköse, & Ülkü, 2010). Su composición química se caracteriza por variaciones notables en la relación Si/Al (entre 4 y 5,5), así como por la capacidad máxima de intercambio de hasta 2,6meq/g (Çağın, 2006; Minceva et al., 2008). Este tipo de zeolita tiene la capacidad de eliminar pequeñas concentraciones de metales pesados y además tiene preferencia por cationes más grandes como el Amonio (NH_4^+) que está presente en algunos efluentes residuales municipales. De igual manera, su aplicación se ha extendido en actividades agrícolas y acuícolas (Mumpton, 1999; Çoruh et al., 2009).



Margeta et al. (2013) dan a conocer la selectividad de la clinoptilolita hacia metales alcalinos en la secuencia: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ y hacia los metales alcalinotérreos: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Por otra parte, la selectividad frente a iones de metales pesados (cationes) se presenta en la serie: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$, y por aniones en la serie: $\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{HCrO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$.

2.4.4 Aplicaciones

Debido a sus características adsorbentes, la zeolita ha sido empleada en varias investigaciones para evaluar su eficiencia en varios ámbitos. Autores como Mumpton, 1999; Morante, 2004; Londoño Benítez et al., 2012 y Montalvo, 2012, dan a conocer algunas aplicaciones de este mineral en diferentes campos, entre los cuales tenemos:

- Filtro purificador de agua residual de procesos agroquímicos y tratamiento de efluentes industriales, aguas servidas, residuos radioactivos, desechos y precipitaciones nucleares.
- Agricultura y acuicultura.
- Adsorbente en la remoción de amonio, cesio, estroncio y varios metales pesados.
- Catalizadores de reacciones bioquímicas y químicas, en cultivos de microalgas.
- Desodorizante en instalaciones de cría de animales.
- Depuración de gases. La zeolita es usada como adsorbente de ciertos gases tóxicos como el SO_2 , CO_2 y los gases NO_x .
- Limpieza en derrames de aceites.
- Producción de oxígeno.
- Producción de papel.
- Su uso con paneles solares puede generar aire acondicionado por la capacidad que posee para adsorber y liberar calor de la radiación solar.
- Purificación de hidrocarburos, fertilización y remediación de suelos (por su alta capacidad de intercambio iónico y retención de agua).
- Lechos para mascotas.
- Producción de cementos y hormigón.



- Aditivo en alimento para animales.
- Uso medicinal.

Debido a su gran área superficial, la zeolita es capaz de retener coloides, enzimas o microorganismos tan grandes como las bacterias, convirtiéndose en un biofiltro eficaz en comparación con partículas de menores áreas superficiales, tales como lechos de arena de cuarzo (Kalló, 2001). Según Shi et al. 2009, se ha demostrado que la zeolita favorece a la formación de una “biocapa” que coadyuva al crecimiento adicional de plantas en suelos limpios y contaminados con metales pesados, porque ajusta el valor del pH del suelo en forma adecuada sin importar nuevas contaminaciones. Al adicionarla en los suelos, se incrementa tanto la capacidad de intercambio catiónico como el pH en la mayoría de los casos en que es utilizada. Este mineral, al retener el agua, conlleva a disminuir la concentración de nitratos presentes en la lixiviación del suelo, proporcionando un medio de mayor disponibilidad de nutrientes para las plantas (Londoño Benítez et al., 2012). Shavandi, Haddadian, Ismail, Abdullah, & Abidin (2012), afirman que a pesar de varias investigaciones que mostraron la viabilidad del mineral para la eliminación de metales pesados de la solución acuosa en diversas condiciones experimentales, se han realizado estudios limitados sobre la capacidad de eliminación de metales pesados en aguas residuales industriales reales.

2.4.5 Pretratamientos de la zeolita

El pretratamiento de las zeolitas puede mejorar significativamente la capacidad de adsorción para materia orgánica y aniones, aumentar la resistencia mecánica, la resistencia a los ambientes químicos y las operaciones de columnas (Margeta et al., 2013). La capacidad de adsorción para un anión en particular se define principalmente por el tipo de modificación fisicoquímica realizada en la superficie de la zeolita y la regeneración de la misma (Han, Zou, Li, Li, & Shi, 2006; Margeta, Stefanović, Kaučič, & Logar, 2015). Las propiedades adsorbentes se pueden modificar por tratamiento único o combinado, como calentamiento y modificación química usando ácidos/bases, sales inorgánicas y óxidos metálicos. Con el tratamiento previo del mineral se aumenta el contenido en un solo catión (forma homoiónica), por lo tanto, antes



de cualquier proceso de intercambio iónico, ciertos iones de la estructura del adsorbente se eliminan por pretratamiento y se presentan más fácilmente desprendibles (Günay, Arslankaya, & Tosun, 2007; Margeta et al., 2013). A continuación se presentan tres tratamientos aplicados a la zeolita para mejorar su rendimiento como adsorbente (Margeta et al., 2013).

- **Modificación con sales**

La modificación química con sales inorgánicas como NaCl, CaCl_2 , BaCl_2 , NH_4Cl , FeCl_3 , o un agente tensioactivo catiónico como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), permite mejorar las propiedades de la zeolita y aumentar su eficiencia en el tratamiento del agua. Esta modificación puede dar lugar, en menor o mayor medida, a la creación de un sistema de adsorción sobre la superficie y a la modificación de la carga superficial (de negativo a positivo).

- **Modificación con tratamiento ácido/base**

La estructura de la zeolita y sus propiedades químicas y físicas pueden ser modificadas con bases inorgánicas como el NaOH y el Ca(OH)_2 , o soluciones ácidas de HCl o HNO_3 . El tratamiento con ácido es uno de los métodos más comunes y sencillos para la modificación de la zeolita, sin embargo, la efectividad del tratamiento ácido depende de la composición química, la estructura, la pureza de los minerales y las condiciones de trabajo. Una consecuencia de la modificación con ácido, es la disolución de algunos materiales amorfos que bloquean los poros de las zeolitas.

- **Modificación por tratamiento hidrotérmico**

El tratamiento térmico a alta temperatura, dependiendo de la muestra sólida y la temperatura utilizada, puede mejorar el volumen de poro al eliminar las moléculas de agua y los elementos orgánicos de los canales de poro. Para permitir el uso eficiente de zeolitas en el tratamiento de aguas, es importante conocer las propiedades de deshidratación y estabilidad estructural de algunas zeolitas.



2.4.6 Regeneración de la Zeolita

Para mantener un rendimiento efectivo del adsorbente, es necesario determinar el proceso de regeneración adecuado. La naturaleza reversible del intercambio iónico hace que el proceso de regeneración de la zeolita sea muy importante, ya que los procesos se vuelven económicos debido a que zeolita puede ser reutilizada durante un par de ciclos antes de que las estructuras se agoten. Los iones de metal adsorbidos pueden ser recuperados y reutilizados. En el proceso regenerativo se va incrementando la concentración de iones OH^- en el sistema y se puede lograr mediante el uso de regenerantes álcalis tales como: NaOH , KOH , Ca(OH)_2 y LiOH (Rivera & Piña, 2002; Kapanji, 2009; Koshy & Singh, 2016).

En un estudio realizado por Tapia, Pavez, Santander, Aguilar, & Miranda (2011), se dio a conocer que después de la aplicación de zeolita en la remoción de cobre, esta puede ser regenerada mediante una aplicación de una solución de cloruro de sodio (NaCl), liberándola de esta forma de los iones cobre adsorbidos. De esta misma forma, Petruzzelli, Pagano, Tiravanti, & Passino (1999), encontraron que la regeneración de clinoptilolita con solución de NaCl 1M de $\text{pH}=4,5$, permite preservar las propiedades de intercambio iónico de la zeolita y la gran recuperación (aproximadamente 40%) de los iones Pb^{2+} .

2.4.7 La zeolita natural en la remoción de metales pesados

Las zeolitas naturales, han sido estudiadas extensamente para la eliminación de metales pesados de aguas residuales debido a su amplia disponibilidad y bajo costo (Pitcher et al., 2004). Varios estudios sobre la capacidad de remoción de metales pesados por parte de las zeolitas, han estado centrados principalmente en la identificación de la capacidad de intercambio catiónico de diversos metales (Cabrera, Gabaldón, & Marzal, 2005). Desde hace varios años, este mineral ha sido aplicado en la remediación por contaminación ambiental debido a su capacidad de adsorción. Su uso últimamente ha servido para el tratamiento de muchos residuos industriales, incluyendo los metales pesados (Montalvo, 2012). Numerosos estudios para la remoción de metales como Fe, Cu, Zn y Mn a partir de soluciones patrón o efluentes reales provenientes de minas, han demostrado que la zeolita llegó a remover hasta un



97-99% de Cu (Motsi, Rowson, & Simmons, 2009). Las zeolitas naturales acondicionadas con óxidos de hierro (Rivera & Piña, 2002) y con óxidos de magnesio (Mejía-Zamudio et al., 2009) demostraron que son efectivas en la adsorción de arsénico; las sintetizadas con cenizas volcánicas dieron buenos resultados en la eliminación de amonio y otros metales pesados como Cu, Zn, Cr, Ni y Pb (Ríos et al., 2011). Así mismo, las zeolitas recubiertas con óxido de manganeso fueron evaluadas en la eliminación de iones de Cu^{2+} y Pb^{2+} , en experimentos de equilibrio discontinuos (Zou, Han, Chen, Shi, & Hongmin, 2006) y en experimentos por columna (Han, Zou, Li, Li, & Shi, 2006); obteniéndose buenos resultados con la siguiente selectividad: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Pavón et al. (2009) pudieron demostrar que la zeolita puede remover metales como Pb, Cd, Cu, Zn, Fe y Ni, en tratamientos de potabilización de agua, mostrándose una afinidad por el plomo con un 99% de adsorción, mientras que en otra investigación en soluciones acuosas, se logró determinar una selectividad de: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (Pavón, Campos, & Olguín, 2000). En experimentos para tratamientos de vertidos ácidos de minas con presencia de Mn, Cu, Zn y Cd, se determinó mayor afinidad de la zeolita por el Cu (Wingenfelder et al., 2005; Curi et al., 2006; Markovic et al., 2015). El cobre es considerado el metal de mayor atención y comúnmente utilizado en muchas aplicaciones industriales (Al-Saydeh, El-Naas, & Zaidi, 2017), por lo que ha sido objeto de estudio por varios autores en experimentos de remoción. Tapia et al. (2011), realizaron pruebas de reacción tipo “batch” y determinaron que una granulometría menor de la zeolita efectiviza la adsorción de Cu (99% de adsorción). Šljivić, Smičiklas, Pejanović, & Plećaš (2009) y Stojakovic et al. (2011) en pruebas de adsorción de iones de Cu^{2+} utilizando zeolita, arcilla y diatomita de Serbia, estudiaron varios parámetros como pH, temperatura y concentración inicial, señalando que, ante el resto de adsorbentes, la zeolita resultó eficaz para la inmovilización de cobre, trabajando a un $\text{pH} < 6$ para evitar precipitación (pH óptimo=5). En Ecuador se han realizado estudios con tres yacimientos de zeolita para determinar la capacidad de adsorción de cationes de plomo, cobre, zinc, amonio y protones H^+ . Se probó que las zeolitas de la costa de Ecuador, tienen una selectividad de cationes en el siguiente orden: $\text{H}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ que fueron tratados a la misma velocidad de flujo (Morante Carballo, 2004).



Los investigadores Wang, Terdkiatburana, & Tadé (2008) usaron zeolita natural para la adsorción de metales pesados Cu y Pb en solución acuosa, tanto en sistemas de componente único y componente binario, pudiendo determinar excelentes capacidades de adsorción para dichos metales (23 y 68mg/g respectivamente). Del mismo modo, en estudios con sistemas multicomponentes, se ha investigado el comportamiento de iones metálicos durante su remoción con la zeolita. Ouki & Kavannagh (1997) aplicaron la clinoptilolita y la chabazita para la adsorción de metales pesados, obteniéndose como resultado las secuencias de selectividad de la siguiente manera: chabacita $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{2+}$; y clinoptilolita $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$. Por su parte Mihaly-Cozmuta et al. (2014), en experimentos multicomponentes, precisaron una selectividad a pH=4 de: $Pb^{2+} \sim Cd^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$; señalando que la adsorción estaba ampliamente influenciada por el valor del pH en la solución, e identificándose también una marcada afinidad del plomo por la zeolita.

Parámetros como profundidad de lecho y tiempo de contacto, han sido evaluados por Nuić et al. (2013) en su estudio para la eliminación de iones Pb y Zn de soluciones acuosas binarias en lecho fijo de clinoptilolita y revelaron que la adsorción era mejor a profundidad del lecho mayor y con tiempos de contacto más largos. En este mismo contexto, en un estudio de columna, Vukojević Medvidović, Perić, & Trgo (2006) explicaron que la mayor efectividad del rendimiento de la columna, en la adsorción de plomo, se alcanzó con los siguientes parámetros: tamaño de partícula= 0,6-0,8mm; concentración inicial= 212,5mg/L; caudal= 2mL/min, con ciclos sucesivos de alimentación y regeneración.

En el Anexo I se da a conocer sobre diferentes investigaciones de adsorción con zeolita natural o modificada, en donde generalmente se han estudiado diferentes parámetros que influyen en el proceso de remoción de metales como son: el pH, la concentración inicial, el tiempo de contacto, la cantidad y tamaño de la partícula adsorbente, la temperatura, la velocidad de agitación, etc.



2.5 EL PROCESO DE ADSORCIÓN

Entre los procesos de adsorción se encuentran los realizados en disolución mediante experimentos por lotes (discontinuos) y los realizados en columnas de lecho fijo. Los estudios por lotes proporcionan una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de sustancias específicas, así como la capacidad máxima de adsorción. Tales experimentos consisten en colocar una cantidad determinada de adsorbente en contacto con la disolución que contiene la sustancia que se va a remover, manteniéndola en suspensión mediante agitación por un tiempo determinado para alcanzar el equilibrio. Aunque el método por lotes se realiza fácilmente en un estudio de laboratorio, es menos conveniente para aplicaciones industriales. Por otra parte, los procesos por columnas son ampliamente utilizados en la industria debido a la simplicidad de su aplicación y a la posibilidad de regeneración de los intercambiadores de iones. La eficiencia del rendimiento de la columna depende de las dimensiones de la misma, el caudal y la concentración de la solución acuosa de iones metálicos, el tamaño de partícula y la profundidad del lecho del adsorbente (Vukojević Medvidović, Perić, Trgo, & Mužek, 2007; Ortega, Arrieta, Guerrero, & Taboada, 2013).

2.5.1 Parámetros que influyen en el proceso de adsorción

La idoneidad de una zeolita natural o modificada para ser usada como adsorbente de metales pesados depende en gran medida de sus propiedades características como el tipo y su estructura cristalina (Castaldi, Santona, Enzo, & Melis, 2008), pero también depende de otras condiciones del sistema como la cantidad de adsorbente, la concentración inicial de los contaminantes y su naturaleza (catión/anión), el pH de la solución, la fuerza iónica de la solución, temperatura, velocidad de agitación, tiempo de contacto y la presencia de otros compuestos orgánicos y aniones (Minceva et al., 2008; Margeta et al., 2013). A continuación se presentan diferentes parámetros que intervienen en el proceso de adsorción.



2.5.1.1 Influencia del pH

El pH de la solución tiene un impacto significativo sobre la eliminación de metales pesados, ya que determina la carga superficial del adsorbente, el grado de ionización y especiación del metal (Bao et al., 2013). Según Morali (2006), para determinar el pH inicial en un proceso de adsorción se debe tener en cuenta tres factores importantes:

- El pH de la solución debe ser lo suficientemente alto para evitar la competencia de iones H^+ con iones metálicos para los mismos sitios de intercambio.
- El pH debe ser lo suficientemente bajo para evitar la precipitación de los hidróxidos metálicos.
- El pH debe ser ácido. Para la remoción de metales pesados en la vida real se debe considerar este punto, ya que las aguas residuales que contienen los metales son generalmente ácidas.

Buasri et al., (2008) y Tahervand & Jalali (2017) explican que es posible gestionar la captación de metal a partir de soluciones acuosas cambiando el valor del pH. Cuando el nivel de pH aumenta, la concentración de los iones de hidrógeno en competencia disminuye y esto conduce a un aumento en la cantidad de metales sorbidos. Por otra parte, a valores bajos de pH, la competencia entre los cationes y los iones H^+ restringe la adsorción, por ende los cationes no son adsorbidos en los sitios disponibles permanentemente cargados. La adsorción de los metales se intensifica con la liberación de H^+ a valores elevados de pH, debido a que la cantidad de formas hidratadas complejas de los metales aumenta.

2.5.1.2 Especiación del metal

Cuando se trata de la eliminación de metales tóxicos de soluciones acuosas (como en la mayoría de las aguas residuales), se requiere una atención específica a la especiación química del metal, ya que se puede ver afectada por el pH de la solución (Zamboulis, Pataroudi, Zouboulis, & Matis, 2004). El pH puede interferir tanto en el carácter de los iones de intercambio como en el de la propia zeolita. Los metales pesados pueden formar complejos con ligandos inorgánicos tales como el OH^- lo que puede generar un efecto dramático sobre



el comportamiento de los iones metálicos y sobre las propiedades superficiales del adsorbente (Doula & Ioannou, 2003). El grado de formación del complejo varía con el pH, la composición iónica y el metal de interés. La eficacia de eliminación de la zeolita y la selectividad se verán afectadas según el carácter del complejo metálico que predomine en una solución en particular a un determinado pH. La cinética de remoción también puede verse afectada negativamente si se forma un complejo grande, reduciendo así la capacidad de intercambio durante un tiempo de contacto determinado. Los grupos funcionales en la superficie pueden disociarse a valores de pH más altos, dejando sitios de superficie aniónicos que pueden influir en la remoción de los metales (Ouki & Kavannagh, 1999).

2.5.1.3 Tamaño de partícula y cantidad de adsorbente

En lo que se refiere a estudios sobre el efecto del tamaño de partícula del adsorbente en la remoción de metales pesados, diferentes autores como Inglezakis, Diamandis, Loizidou, & Grigoropoulou (1999) e Inglezakis, Stylianou, Gkantzou, & Loizidou (2007), dan a conocer que al aumentar el área de superficie externa mediante la disminución en el tamaño de partícula y eliminando el polvo de la superficie mediante un prelavado del mineral, se puede obtener un aumento en el número de sitios disponibles para la captación de metal. El disminuir el tamaño de partícula y obtener minerales en forma de polvo resulta ser más eficiente que la forma granular, ya que se pueden obtener áreas superficiales comparativamente más grandes y por lo tanto, una mayor eliminación de iones metálicos en el equilibrio. Esto se pudo demostrar en los estudios de Bektaş & Kara (2004) en la adsorción de Pb por clinoptilolita, y en el de Baker et al. (2009) en la eliminación de Cd, Cu, Pb y Zn, en donde se pudo determinar un ligero aumento de la adsorción al disminuir el tamaño de partícula.

La dosificación del adsorbente también influye en los procesos de adsorción. Kocaoba, Orhan, & Akyüz (2007a) y Karatas (2012), explican que al aumentar la cantidad de adsorbente se da un aumento en la cantidad de iones removidos. Esto se debe a la mayor disponibilidad de los sitios de adsorción intercambiables en el área de superficie adsorbente.



2.5.1.4 Tiempo de contacto

El tiempo de contacto es otro de los parámetros operativos en la eliminación de metales pesados y es necesario investigar su efecto en la efectividad de la adsorción, debido a que la interacción de la clinoptilolita en los metales pesados se da en un proceso dinámico y la cantidad de absorción de metal está en función del tiempo (Çağın, 2006). Muchas investigaciones se han llevado a cabo para determinar el tiempo de equilibrio adecuado en un proceso de adsorción. Por ejemplo, Bektaş & Kara (2004) determinaron que 120 minutos es el tiempo de equilibrio óptimo para la eliminación de Pb^{2+} con clinoptilolita, mientras que Hamidpour & Patel (2009) aclararon que hubo un aumento en la adsorción de plomo y zinc al aumentar el tiempo de contacto, obteniendo una adsorción máxima a las 3 horas. Concluyeron que la tasa de absorción de estos metales, disminuyó significativamente al disminuir el número de sitios de adsorción en el adsorbente. Por su parte Shavandi et al. (2012), explican que al aumentar el tiempo de contacto, el porcentaje de eliminación de iones metálicos aumenta y señalan que esto se puede atribuir a la disponibilidad de sitios activos para los cationes.

2.5.1.5 Concentración inicial del metal

La capacidad de adsorción de la zeolita natural en los procesos de adsorción está también influenciada por la concentración inicial del metal. Sprynskyy et al. (2006) señalan que la eficiencia en la eliminación de metales pesados de las soluciones mediante la zeolita, es inversamente proporcional a la concentración del metal, es decir, que la eficiencia de eliminación de iones metálicos de soluciones acuosas es mayor cuando existe una disminución de sus concentraciones iniciales y esta eficiencia está vinculada con la capacidad de adsorción y la selectividad de la zeolita hacia un determinado metal. Esta información es soportada por Ouki & Kavannagh (1997) y por Chutia, Kato, Kojima, & Satokawa (2009), quienes estudiaron el efecto de la concentración inicial en la eliminación de metales como el cobalto y el zinc mediante el uso de clinoptilolita y la adsorción de arsénico mediante el uso de zeolitas sintéticas respectivamente. En ambos casos de investigación se observó que; a menor concentración inicial de los metales en la solución acuosa, se pudo apreciar una mayor eficiencia en la adsorción de los mismos. Sin embargo, Sprynskyy et



al. (2006) y Baker et al. (2009), recalcan que la capacidad de adsorción de la clinoptilolita se elevó al aumentar la concentración inicial de metal en la solución, atribuyéndose este fenómeno a un aumento en la fuerza motriz del gradiente de concentración al elevar la concentración inicial de los metales.

2.5.1.6 Velocidad de agitación

El efecto de la velocidad de agitación es un parámetro que ayuda en el estudio de la interacción del metal con el adsorbente. Según Çağın (2006), la agitación en los ensayos de adsorción conlleva a la abrasión de las partículas de la zeolita haciendo que estas se rompan (se vuelvan más finas) y creando más sitios de adsorción en la superficie, mejorando en consecuencia, la eficacia del proceso. No obstante, con el aumento de partículas finas, el proceso puede estar expuesto a algunos problemas tales como dificultad creciente en la separación de líquidos y sólidos, y la dificultad para diferenciar entre la efectividad de varios tamaños de partículas en la eliminación de metales pesados (Inglezakis, Diamandis, Loizidou, & Grigoropoulou, 1999). En este contexto, Bektaş & Kara (2004) en sus estudios de adsorción de plomo, y Stylianou et al. (2007) en la eliminación de cobre; indicaron que la remoción del metal aumentó con la velocidad de agitación creciente, debido a que se redujo la capa límite de película que rodea las partículas de zeolita, que por ende, aumentó la velocidad de captación. Bektaş & Kara (2004) eligieron la velocidad de agitación óptima de 175 rpm para evitar que las partículas se rompieran. Del mismo modo, los autores Kocaoba, Orhan, & Akyüz (2007) optaron por una velocidad de agitación óptima de 150 rpm para sus estudios de adsorción de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} usando clinoptilolita natural.

2.5.1.7 Temperatura

Inglezakis, Stylianou, Gkantzou, & Loizidou (2007), explican que la absorción de metales es favorable a temperaturas altas, ya que una temperatura más alta los iones metálicos se activan para mejorar la adsorción en los sitios de coordinación de los minerales. Estos autores afirman que los cationes se mueven más rápido con el aumento de la temperatura. Generalmente, las reacciones de adsorción tienen naturaleza endotérmica o exotérmica (Korkmaz et al., 2013). Estudios realizados por Berber-Mendoza, Leyva-Ramos, Alonso-



Davila, Mendoza-Barron, & Diaz-Flores (2007), dieron como resultado un mayor intercambio de iones Pb^{2+} y Cd^{2+} al aumentar la temperatura, explicando así, que en el intercambio de iones se da una reacción química endotérmica. Así mismo, Bektaş & Kara (2004) informaron que la capacidad de intercambio de una clinoptilolita modificada con sodio para adsorber Pb^{2+} mejoró al aumentar la temperatura. Pero por otro lado, los autores Chutia, Kato, Kojima, & Satokawa (2009) observaron en sus estudios una naturaleza exotérmica en el proceso de adsorción, debido a que el aumento de la temperatura suprimió la afinidad de adsorción, concluyendo que no hay una tendencia en particular de captación de metales que podría deberse al hecho de que los cambios de temperatura pueden alterar varios factores como la velocidad de adsorción, hidrólisis, reacciones de recristalización y constantes de disociación del agua.

2.5.2 Pruebas Multicomponente

La adsorción individual de metales pesados de soluciones acuosas sobre varios adsorbentes ha sido ampliamente estudiada, no obstante, las aguas residuales industriales normalmente contienen dos o más metales. En un entorno natural, la presencia de múltiples iones competitivos es más frecuente que la presencia de un solo contaminante (Türkmen, 2001), lo cual puede conducir a diferentes series de selectividad. Algunos datos sobre sistemas multicomponente demuestran claramente que la eficiencia de remoción de metales es muy afectada por la presencia de cationes competitivos (Inglezakis, Loizidou, & Grigoropoulou, 2003). Por lo tanto, es muy importante estudiar la adsorción multicomponente de metales pesados y evaluar la selectividad o afinidad de cada metal para un adsorbente dado y saber si hay competencia entre los cationes metálicos para los mismos sitios de adsorción (Tafadzwa Motsi, 2010; Padilla-Ortega, Leyva-Ramos, & Flores-Cano, 2013). Sobre este tema, Wang & Peng (2010) afirman que el estudio de la selectividad catiónica de la zeolita es importante ya que esta depende de la concentración de iones y del pH de la solución. Estos factores deben tenerse en cuenta en el tratamiento real de aguas residuales.



2.6 LOS ENSAYOS TOXICOLÓGICOS

2.6.1 Definición

Un ensayo de toxicidad es la determinación del efecto de un material o mezcla sobre un grupo de organismos seleccionados bajo condiciones definidas. Mide las proporciones de organismos afectados (efecto cuantitativo) o el grado de efecto (graduado) luego de la exposición a la muestra (Castillo Morales, 2004).

2.6.2 Generalidades

Los bioensayos son herramientas de diagnóstico empleadas para determinar el efecto de agentes físicos y químicos sobre organismos de prueba bajo condiciones experimentales específicas y controladas. Los efectos pueden ser de inhibición o de magnificación evaluados por la muerte del individuo (efecto letal), o por respuestas biológicas (efectos subletales) que van desde alteraciones bioquímicas y celulares (genotoxicidad y disrupciones endócrinas), alteraciones en el crecimiento y desarrollo, alteraciones en la proliferación y multiplicación y cambios morfológicos, fisiológicos o histológicos de los organismos. En cada bioensayo se cuantifica uno o varios de estos efectos nocivos y cada uno de estos parámetros seleccionados se denomina “punto final de evaluación de la toxicidad”. La toxicidad será la capacidad de una sustancia para ejercer un efecto nocivo sobre un organismo y dependerá tanto de las propiedades químicas del compuesto como de su concentración, según sea la duración y frecuencia de la exposición al tóxico, y su relación con el ciclo de vida del organismo. Las pruebas podrán ser de tipo agudo o crónico (Castillo Morales, 2004; Sobrero, 2010).

Las pruebas toxicológicas son conocidas generalmente para evaluar los efectos tóxicos de las mezclas complejas que se encuentran comúnmente en las descargas de aguas residuales industriales (Sánchez-Meza et al., 2007). La carga contaminante es cualitativa y cuantitativamente variable y su impacto en el entorno natural es difícil de pronosticar, por ende es necesario medir el impacto para determinar la toxicidad del efluente y así identificar las principales sustancias o combinaciones de sustancias presentes que están causando los efectos negativos (Charles et al., 2011). El uso de plantas vasculares ha estado



dirigido principalmente a la evaluación de efectos citotóxicos y genotóxicos, así como también a estudios de exposición en ecosistemas terrestres y estudios de contaminación atmosférica (Sobrero, 2010). Los bioensayos utilizando cepas de semillas son un importante indicador de toxicidad, ya que muestran de una forma rápida y clara los posibles efectos fitotóxicos que una sustancia puede llegar a causar en organismos vegetales (Pineda, 2006). De esta manera, los ensayos toxicológicos pueden ayudar a determinar si un efluente vertido a un ecosistema, representa un potencial riesgo tóxico para el mismo (González Pérez, Marcos Albear, Pérez Garrido, Marin Sánchez, & Argota Pérez, 2012).

Los ensayos con plantas terrestres presentan un mínimo costo de mantenimiento en el laboratorio y son ventajosos porque requieren poco volumen de muestra (1mL por envase), comparado con otros organismos que requieren de 50 a 200mL por envase. Las plantas vasculares han sido recomendadas por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y por la Administración de Drogas y Alimentos (FDA), ambas de EE.UU., debido a su buena sensibilidad en comparación con otros sistemas de ensayos disponibles, además porque son de bajo costo, de fácil manipulación y almacenaje, y porque presentan una buena correlación con otros sistemas de pruebas. Las diferentes respuestas de las plantas vasculares a metales pesados pueden ser atribuidas a factores genéticos y fisiológicos (Iannacone & Alvariño, 2005; González et al. (2012).

2.6.3 Pruebas con *Allium cepa*

Las pruebas con cebolla (*Allium cepa*) han sido utilizadas por muchos investigadores principalmente como un bioindicador de contaminación ambiental ya que su modelo es adecuadamente sensible para detectar innumerables sustancias que causan alteraciones cromosómicas (Geremias, Bortolotto, Wilhelm-Filho, Curi Pedrosa, & Tadeu de Fávere, 2012; Tedesco & Laughinghouse, 2012). Esta planta monocotiledónea se ha empleado en varias pruebas para supervisar los posibles efectos sinérgicos de una mezcla de contaminantes, incluidos los metales pesados y los productos químicos hidrófilos y lipófilos (Radić et al., 2010). El sistema de prueba con *Allium cepa* es importante por ser un excelente modelo in vivo, lo que permite predecir



posibles daños al ADN (aberraciones cromosómicas y alteraciones en el ciclo mitótico), proporciona información para evaluar los mecanismos genotóxicos de un agente (efectos clastogénicos y/o aneugénicos) en el material genético, y es también una herramienta útil en el estudio de una gran cantidad de agentes químicos en el control ambiental (Fiskesjö, 1985; Pathiratne, Hemachandra, & De Silva, 2015). La inhibición de la longitud de la raíz es adecuada para la evaluación de sustancias en diversas concentraciones. Las agencias internacionales de protección ambiental la recomiendan por la simplicidad del procedimiento de prueba para estimar la contaminación ambiental y la toxicidad causada por efluentes industriales, aguas residuales municipales o domésticas no tratadas (Moreno Palacio et al., 2005). Los ensayos con *Allium cepa*, en comparación con otros ensayos a corto plazo que requieren preparaciones previas de muestras probadas y la adición de un sistema metabólico exógeno, cuentan con ventajas significativas como son: fácil manejo, bajo costo, pequeños volúmenes de muestra, sensibilidad, reproducibilidad y alto rendimiento (Leme & Marin-Morales, 2009; Tedesco & Laughinghouse, 2012; Geremias et al., 2012).

2.6.4 Pruebas con *Lactuca Sativa*

Las pruebas de fitotoxicidad con semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) son comúnmente utilizadas para la evaluación toxicológica de muestras ambientales y su aplicación en los bioensayos es recomendada tanto por su simplicidad como por su sensibilidad a diferentes tipos de contaminantes como metales pesados, pesticidas y otros compuestos orgánicos. Los ensayos de toxicidad llevados a cabo con esta semilla (dicotiledónea), ayudan en la evaluación del efecto causado por metales pesados en plantas vasculares y permite obtener información adicional acerca de la fitotoxicidad de estos contaminantes. Es un ensayo estático de toxicidad aguda de 120 horas de exposición, teniendo como puntos finales de evaluación los efectos fitotóxicos expresados por la inhibición en la germinación y la inhibición en la elongación de la radícula y del hipocotilo. Las aplicaciones más utilizadas para el monitoreo de efectos biológicos con ensayos de toxicidad, ha sido la valoración de descargas líquidas o efluentes de aguas servidas de origen doméstico, municipal o industrial y descargadas de manera puntual sobre cuerpos



receptores (Sobrero, 2010; González et al., 2012). Esta especie ha demostrado una alta sensibilidad a la toxicidad de los pesticidas y de los metales pesados (Sánchez-Meza et al., 2007), y ha sido recomendada por la US EPA para la determinación de los efectos ecológicos de las sustancias tóxicas, así también, sugerida por otras organizaciones (ISO, OECD) para las pruebas de toxicidad estándar (Charles et al., 2011).

2.6.5 Ensayos eco-toxicológicos para determinación de toxicidad de metales pesados

Para evaluar los efectos tóxicos de los metales sobre el ecosistema, se han venido utilizando desde hace mucho tiempo los bioensayos (Iannacone & Gutiérrez, 1999). Varios análisis de fitotoxicidad se han llevado a cabo mediante el uso de semillas germinadas que son simples, versátiles y útiles para evaluar la toxicidad de aguas, sedimentos y muestras de suelo (Rosa et al., 1999; Prieto Méndez et al., 2009), siendo una contribución para valorar los impactos en los ecosistemas y promover alternativas de biorremediación (Iannacone & Alvariño, 2000; 2005).

Metales como el Cr, Hg y Pb han sido estudiados en ensayos fitotóxicos con semillas de cuatro especies como la cebolla (*Allium cepa* L., *Liliaceae*), betarraga (*Beta vulgaris* L., *Chenopodiaceae*), arroz (*Oriza sativa* L., *Poaceae*) y rabanito (*Raphanus sativus* L., *Brassicaceae*) a 192 h de exposición, para determinar el crecimiento radicular de las mismas. La semilla *B. vulgaris* demostró mayor sensibilidad a la acción de los tres metales, aconsejándose su uso para el monitoreo ecotoxicológico de suelos contaminados por relaves mineros o por otras fuentes antrópicas (Iannacone & Alvariño, 2005; Nureña-Velásquez & Sagástegui, 2014). Los drenes ácidos de minas con concentraciones de metales pesados como Pb, Zn, Cd y Cu, también fueron estudiados en bioensayos con semillas de *Lactuca sativa*, *Cucumis sativus*, *Brassica juncea* y *Nasturtium officinale*, y se estimó la toxicidad través de la elongación radicular y el porcentaje de germinación de las cuatro especies. *Lactuca sativa* y *Cucumis sativus* mostraron una mejor sensibilidad con relación a la germinación y a la elongación radicular ante los drenes ácidos (Camarillo-Ravelo et al., 2015).



Por otra parte, en un estudio realizado por Sobrero (2010), se concluyó que existen respuestas muy diferentes entre distintas especies de plantas vasculares expuestas a metales pesados, según los niveles de tolerancia. Semillas de *Lactuca sativa*, *Lemna gibba* (macrófitas) y *L. minor* (lemnáceas), fueron evaluadas en su sensibilidad frente al herbicida glifosato y ante los metales pesados Cu (II), Cr (VI) y Cd (II). Los resultados de estos estudios sugieren el posible uso de estas especies como herramienta de control ambiental, debido a su alta sensibilidad para detectar considerables niveles de metales pesados en efluentes industriales, mediante la evaluación los puntos finales como la germinación, la longitud radicular y la longitud del hipocotilo. En adición, W. Wang (1987) hace una comparación entre las respuestas de tres especies de plantas vasculares como *Lactuca sativa*, *Cucumis sativus* y *Panicum miliaceum*, expuestas a compuestos orgánicos y metales pesados, observándose una mayor sensibilidad de *Lactuca. sativa* por los metales y una sensibilidad de *Panicum miliaceum* ante la toxicidad de los compuestos orgánicos.

Charles et al. (2011) realizaron pruebas de toxicidad con efluentes industriales que presentaban trazas de varios metales (Cu, Ni, Zn, Al). Se utilizaron semillas de lechuga para pruebas de germinación y crecimiento, demostrándose que las muestras contaminantes con niveles altos de cobre y níquel tuvieron el mayor impacto. Los estudios de germinación realizadas con soluciones sintéticas confirmaron que las mezclas de metales son más tóxicas que los metales considerados por separado y que el efluente real era más tóxico que las soluciones sintéticas.

Las semillas de lechuga tienen su aceptación en bioensayos para investigaciones con diferentes contaminantes. Como se conoce, con esta especie se ha podido determinar la concentración de inhibición media de metales como el vanadio y el calcio (Romero Gómez & Prieto Zapata, 2014); el manganeso, bario y hierro (Sánchez Ortiz & Sánchez Melo, 2009) y el cromo (Pinto Vargas, 2009), así también, se ha usado para el análisis de toxicidad de efluentes resultantes de plantas de tratamiento de aguas residuales (Bayona Pineda & López Celis, 2006; Sánchez-Meza et al., 2007) o para la valoración



ecotoxicológica de algunas sustancias químicas y mezclas complejas tóxicas por su simplicidad en la ejecución de la prueba (González et al. 2012); siendo recomendadas en monitoreos de control ambiental por sus buenos resultados de manera inmediata.

La diferencia en los valores de toxicidad, mutagenicidad, genotoxicidad y citotoxicidad, indica la importancia de utilizar pruebas que combinen varios métodos, con el fin de obtener una estimación más objetiva y realista de una toxicidad química. Existen estudios como el realizado por Arkhipchuk, Malinovskaya, & Garanko (2000), en donde se llevaron a cabo pruebas con tres organismos como son: *Allium cepa*, *Lactuca sativa* e *Hydra attenuata*, para la evaluación de los efectos tóxicos, mutagénicos, genotóxicos y citotóxicos, ante diferentes sustancias tóxicas orgánicas e inorgánicas. Se determinó que no existe una aparente correlación entre estos parámetros. Al parecer, ante la exposición a los contaminantes, existe una especificidad de reacciones y efectos observables, tanto en el organismo como en las células. En otra investigación de Castillo, Vila, & Neild (2000), se efectuaron pruebas multitróficas mediante el uso de *Bacillus cereus*, *Hydra attenuata*, *Panagrellus redivivus*, *Daphnia magna*, *Lactuca sativa* y *Oncorhynchus mykiss*, que se usaron para determinar la toxicidad aguda, la toxicidad crónica y la mutagenicidad en diferentes muestras que incluyeron los siguientes metales: Cd (II), Cu (II), Cr (VI), Hg (II). Así mismo, los resultados arrojaron diferentes sensibilidades y resistencias, en donde se demostró que el mercurio era el elemento más tóxico seguido por el cobre, el cromo y el cadmio.

Los bulbos de *Allium cepa* L. han tenido también una amplia aplicación en varias valoraciones de toxicidad. El efecto tóxico de los metales pesados (cobre, zinc, plomo, aluminio, hierro, cadmio, cromo, níquel y manganeso) presentes en ríos, lagos o en drenajes de actividades mineras, ha sido estimado en varios estudios toxicológicos como los de Inceer, Beyazoglu, & Ergul (2000); Moreno Palacio et al. (2005); Geremias et al. (2012); Barbosa, Cabral, Ferreira, Agnez-Lima, & Batistuzzo de Medeiros (2010) y Düsman et al. (2014), en donde se manifestaron alteraciones como inhibición y reducción en la longitud de la raíz de la especie, cambios significativos en la frecuencia de



aberraciones cromosómicas y en el índice mitótico, así como una alta toxicidad sub-crónica manifestada en el aumento del estrés oxidativo y la genotoxicidad, posiblemente debido a la acidez y la presencia de los metales y iones sulfato.

Los investigadores Arambašić, Bjelić, & Subakov (1995), emplearon esta especie para analizar los efectos en la longitud de raíz ante concentraciones de metales como Cu, Pb y Zn, además de fenol y sodio, lo que dio como resultado una mayor sensibilidad de la cebolla hacia los metales pesados, considerándose al Cu como el más tóxico. El efecto mitotóxico, citotóxico y genotóxico del plomo, también fue valorado en células meristemáticas de cebolla, en las cuales se presentaron una toxicidad inducida que dependía de la concentración y tiempo de exposición, manifestándose en una disminución en el crecimiento de la raíz y el índice mitótico, alteraciones en la morfología nuclear y la inducción de aberraciones cromosómicas (Lerda, 1992; Carruyo, Fernández, Marcano, Montiel, & Torrealba, 2006).

Allium cepa también ha estado presente como bioindicador en la determinación de los efectos potenciales de citotoxicidad y genotoxicidad en aguas residuales industriales y en descargas de plantas de tratamiento de agua residual. En varios ensayos realizados por Şik, Acar, & Aki (2009); Ukaegbu & Odeigah (2009); Radić et al. (2010); Olorunfemi, Ogieseri, & Akinboro (2011) y Pathiratne et al. (2015), se observaron diferentes efectos que van desde modificaciones morfológicas de las raíces, inhibición del crecimiento de la raíz, división celular e inducción de aberraciones mitóticas y cromosómicas.

CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

3.1.1 Equipos

Los equipos utilizados en el laboratorio para las metodologías aplicadas en este estudio son:

- Horno de secado QUINCY LAB INC., modelo: 20 AF Lab Oven.
- pH metro digital Hanna Instruments, modelo: HI2221.
- Balanza de precisión Sartorius, modelo: Entris.
- Shaker Thermo Scientific, modelo: MaxQ 4000.
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer AAnalyst 100.

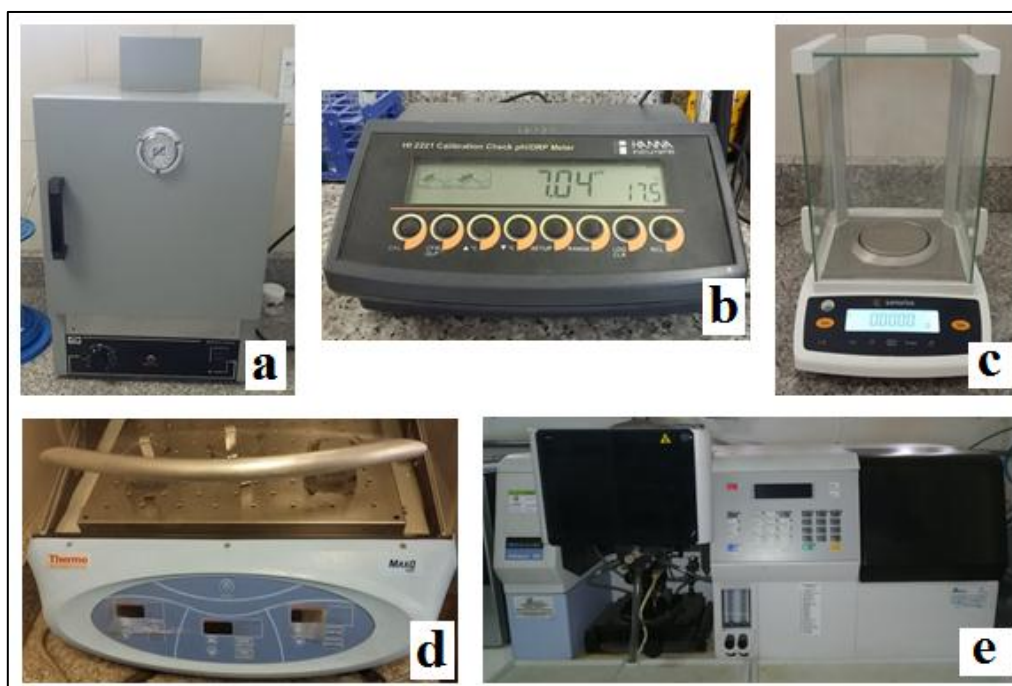


Figura 1: Equipos utilizados en el desarrollo de la presente investigación.

3.1.2 Materiales

A continuación se enlistan los materiales utilizados en los experimentos de adsorción y en los ensayos toxicológicos.

- Recipientes de aluminio.
- Tamizadores US malla 30, 50, 100 y 200.
- Mortero de cerámica.



- Crisoles de cerámica.
- Balones de aforo de 500, 250 y 100mL.
- Vasos de precipitación de 500 y 100mL.
- Vasos de Erlenmeyer de 250mL.
- Probetas de 100mL.
- Pipetas de 5, 10 y 25mL.
- Jeringuilla de 10mL.
- Agitador de vidrio.
- Pincel.
- Papel filtro cualitativo grado #3, marca “chm” de 90mm de diámetro.
- Cajas Petri 90mm de diámetro.
- Pinzas y reglas.
- Bandejas plásticas.
- Bolsas plásticas negras.
- Guantes de laboratorio.

3.1.3 Reactivos

Para los estudios de adsorción, se prepararon soluciones patrón de plomo y cobre utilizando nitrato de plomo $[Pb(NO_3)_2]$ y sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) respectivamente. En los ensayos toxicológicos se utilizó sulfato de zinc monohidratado ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) como compuesto tóxico de referencia (control positivo). En la siguiente tabla se presentan algunos datos de los reactivos utilizados.

Tabla 5: Especificaciones de los reactivos utilizados en los estudios de adsorción y los ensayos toxicológicos.

ESPECIFICACIONES					
Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza	Forma	Certificación
Sulfato de Cobre Pentahidratado	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Fisher Chemical	100.2%	Cristales	A.C.S
Nitrato de Plomo	$Pb(NO_3)_2$	Fisher Chemical	$\geq 99\%$	Cristales	A.C.S
Sulfato de Zinc Monohidratado	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	Titan Biotech LTD.	$\geq 99\%$	Polvo	ISO 9001:2008

Fuente: autor

Los aniones de estas sales (SO_4^{2-} y NO_3^-) en las soluciones acuosas no forman ningún complejo metal-anión, y no se hidrolizan, por lo que no se observa su efecto sobre el proceso de intercambio iónico (Perić, Trgo, & Vukojević Medvidović, 2004). Las soluciones para el ajuste del pH que se utilizaron en los estudios de adsorción son: hidróxido de sodio (NaOH) 0,5N y ácido clorhídrico (HCl) 0,5N. Todas las soluciones de trabajo utilizadas tanto para los estudios de adsorción como para los ensayos toxicológicos, se prepararon por dilución apropiada de la sal respectiva con agua destilada tipo II.

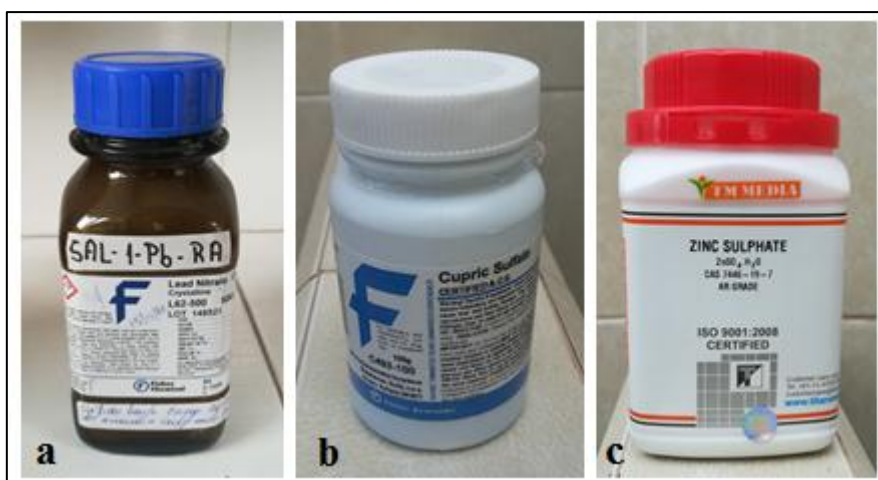


Figura 2: Reactivos utilizados en los estudios de adsorción y en los ensayos toxicológicos. (a): nitrato de plomo, (b): sulfato de cobre pentahidratado, (c): sulfato de zinc monohidratado.

3.2 OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA

La zeolita natural de granulometría variada fue provista por la empresa “MINERA JAIRO VALLEJO CIA. LTDA.”, cuyos yacimientos se encuentran ubicados al sur del país. Aproximadamente una cantidad de 7kg de zeolita fue lavada con agua destilada tipo II por tres ocasiones, con el fin de eliminar partículas muy finas de sus superficies y para remover posible material orgánico presente en la muestra. Posteriormente, la zeolita fue secada al ambiente por 5 días y después secada en horno a 60°C , durante 24 horas. Después de ser triturada en un mortero para obtener granulometrías más finas, la zeolita fue tamizada en los siguientes tamaños de partícula de malla: 30, 50, 100 y 200, para luego ser almacenada hasta que se requiera su uso.

En el Anexo II se detalla el procedimiento de preparación de la zeolita mediante un diagrama.

3.3 TOMA DE MUESTRA Y CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE

Después del filtrado final para la recuperación del oro en la refinación, los efluentes resultantes son almacenados en bidones. Antes de su almacenamiento, se procedió a tomar una muestra de aproximadamente un galón del efluente en un recipiente plástico limpio, haciendo uso de un vaso de precipitado (figura 3). Seguidamente la muestra se llevó a un laboratorio certificado para su respectiva caracterización físico-química, cuyos resultados se presentan más adelante.



Figura 3: Toma de muestra del efluente de refinación de oro.

3.4 METODOLOGÍAS PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA ZEOLITA

3.4.1 Porcentaje de humedad de la zeolita

Para determinar el porcentaje de humedad se pesó una muestra antes y después de su secado y se procedió al cálculo con la siguiente formula:

$$\%W = \frac{P_H - P_S}{P_S} \times 100$$

En donde: %W= porcentaje de humedad.

P_H = peso húmedo de la muestra.

P_S = peso seco de la muestra.



3.4.2 Densidad real

Para la obtención de la densidad real (ρ_r), se aplicó el método del picnómetro cuyo procedimiento está expuesto en el trabajo de Bermejo Campos (2014).

- ✓ Se pesó 1 gramo de zeolita.
- ✓ Se colocó el adsorbente en un picnómetro de 50ml de volumen (volumen estandarizado 49,802ml).
- ✓ Se pesó el picnómetro + la muestra de zeolita.
- ✓ Se añadió agua destilada hasta el nivel de enrase del picnómetro.
- ✓ Se pesó el picnómetro + muestra + agua destilada.

El cálculo de la densidad real se realizó aplicando la siguiente fórmula:

$$\rho_r = \frac{m_a}{V_p - \frac{m_s}{d_s}}$$

En donde: m_a = masa del adsorbente (g)

V_p = volumen del picnómetro (temperatura= 20.4°C) (mL).

m_s = masa del solvente (g)

d_s = densidad del solvente (g/mL)

3.4.3 Densidad aparente

Para el cálculo de la densidad aparente (ρ_a) se utilizó el método de la probeta Bermejo Campos (2014).

- ✓ Se pesó una probeta vacía
- ✓ Se añadió una masa de adsorbente en la probeta hasta un volumen de 10mL.
- ✓ Se pesó la probeta + el adsorbente.
- ✓ Por diferencia se obtuvo la masa del adsorbente.

Para el cálculo se dividió la masa de adsorbente para el volumen ocupado por este en la probeta y se obtiene la densidad aparente.

$$\rho_a = \frac{m_a}{V_a}$$

En donde: m_a = masa del adsorbente (g)

V_a = volumen ocupado por el adsorbente en la probeta (mL).



3.4.4 Porosidad

La porosidad (e) es calculada mediante la relación de la densidad real (ρ_r) y la densidad aparente (ρ_a), por medio de la siguiente expresión:

$$e = \frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_r}$$

3.4.5 Determinación del punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero se lo realizó por medio del método de la derivada del pH (Vera, Uguña, García, Flores, & Vázquez, 2015), el cual consiste en agregar 50mL de agua destilada en 6 vasos Erlenmeyer. Seguidamente se ajusta el pH a 2, 4, 6, 7, 8 y 10 en cada vaso respectivamente con Na(OH) y HCl 0,5N. Posteriormente se añadió 0,5gr del adsorbente a cada uno de los Erlenmeyer y se les colocó en el agitador durante 24 horas continuas a 150 rpm y a una temperatura de 25°C. Por último, luego de transcurrido ese tiempo, se filtra y se mide el pH final de las muestras. Con los resultados obtenidos se elabora una curva correspondiente al pH inicial versus el pH final, luego se traza una diagonal, cuya intersección con la curva determinará el pH en el punto de carga cero.

3.4.6 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD) permite distinguir y evaluar cuantitativamente las composiciones de fase incluso en sistemas naturales comparativamente complejos. Aparte de conseguir una estimación cuantitativa de las fases mineralógicas de la zeolita, podemos obtener también información útil sobre la estructura y microestructura del adsorbente tales como: los parámetros reticulares, el tamaño medio de los cristales y la micro-tensión (Castaldi et al., 2008). El análisis de difracción de rayos X se lo llevó a cabo con un difractómetro Panalytical-XPertPro, utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 1,54$ Å), operando a 40kV y 30mA, a temperatura de 26°C y una humedad relativa del 46%.



3.4.7 Análisis infrarrojo

La determinación de grupos funcionales característicos en el adsorbente se lo realizó mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), haciendo uso de un espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum 100. Previo al análisis, la muestra fue secada en un horno MEMMERT a 60 °C por 24 horas y preparada posteriormente con bromuro de potasio (KBr).

El análisis se realizó en el rango de frecuencia de 4000cm^{-1} hasta 450cm^{-1} , realizándose 10 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . Los números de onda expresados en cm^{-1} son resultado de la asignación de las bandas vibracionales basadas en las unidades estructurales básicas que conforman la zeolita. Los modos vibracionales pueden clasificarse en: vibraciones internas de los tetraedros y vibraciones relacionadas a enlaces entre tetraedros. Se asignan vibraciones individuales a los enlaces T-O y TO_4 (no a los grupos SiO_4 y AlO_4), por ende las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace central T (Agosto, 2012). Más adelante se tienen los resultados de un espectro con diferentes números de onda que corresponde a los grupos activos de la zeolita.

3.5 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN

3.5.1 Especiación del metal

Los diagramas de especiación del plomo y el cobre se simularon utilizando los softwares Hydra y Medusa (Puigdomenech I., 2004) para identificar las diferentes especies (ion-hidróxido) en solución acuosa.

3.5.2 Fase experimental

Las soluciones estándar de plomo y cobre se prepararon en concentraciones de 500mg/L y 1000mg/L respectivamente. Estas soluciones al igual que las diluciones correspondientes se prepararon con agua destilada. Las concentraciones finales de metal luego del proceso de adsorción se leyeron mediante absorción atómica. Los valores de pH se obtuvieron con un medidor de pH digital. La zeolita se empleó en su forma natural durante todos los estudios de remoción que se llevaron a cabo en seis etapas diferentes.



En las primeras cinco etapas se estudiaron los parámetros de adsorción, los cuales se mantuvieron constantes excepto los que fueron evaluados en cada etapa. Las condiciones experimentales fueron:

- pH= 4 (plomo); 5,5 (cobre)
- Concentración inicial (C_i)= 50mg/L (plomo); 100mg/L (cobre)
- Tiempo (t)= 90 minutos
- Volumen de la solución (V)= 100mL
- Tamaño de partícula (\emptyset)= 149 μ m (US malla 100)
- Cantidad de adsorbente (s)= 0,5g

En todas las evaluaciones de adsorción se trabajó con los parámetros constantes de: temperatura= 25°C y velocidad de agitación (v)= 150rpm. El procedimiento general en cada estudio fue el siguiente (ver Anexo III):

- ✓ Se prepararon en balones de aforo las soluciones de cobre y plomo, de concentración inicial definida, mediante diluciones a partir de soluciones estándar.
- ✓ Se ajustó el valor de pH adecuado en las soluciones preparadas.
- ✓ Se pesó una cantidad determinada de adsorbente en una balanza de precisión.
- ✓ En vasos de Erlenmeyer se colocaron el adsorbente y las soluciones de plomo y cobre.
- ✓ Se ubicaron los vasos en un equipo de agitación o “shaker” y se agitaron por un tiempo especificado.
- ✓ Transcurrido el tiempo de agitación, las muestras fueron filtradas y colocadas en recipientes esterilizados.
- ✓ Se midió el pH final de cada muestra.
- ✓ Se determinó la concentración final de los metales por absorción atómica. Todas las lecturas de concentración final fueron realizadas en el Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y no Metálicos (CESEMIN) de la Universidad de Cuenca.

En la primera etapa, se analizó la influencia del pH en la adsorción. Los valores de pH a evaluar fueron de 3, 4, 5 y 6 para ambas soluciones de Pb y Cu. En la segunda etapa se investigó el efecto del tamaño de partícula en la eliminación



de los iones metálicos. Los tamaños variaron de malla 30 (595 micrones) a malla 200 (74 micrones). En la tercera etapa, se determinó la relación de zeolita/solución, que proporcionaba la máxima eficacia de eliminación para un tamaño de partícula de zeolita constante. En la cuarta etapa se investigó la eficiencia de adsorción de la zeolita la variar las concentraciones iniciales de ambos metales en las soluciones. En la quinta etapa, se determinó el tiempo de agitación óptimo para el mismo propósito, y finalmente, en la sexta etapa se evaluó la selectividad de la zeolita mediante una prueba combinada con ambos metales y una prueba con el efluente de refinación de oro.

Para la prueba bicomponente, se prepararon soluciones de 50mL, tanto de plomo como de cobre, ambas con una concentración de 100mg/L. Las soluciones fueron colocadas en un vaso de precipitado (100mL) y se ajustó el pH a 5. Seguidamente, en un vaso Erlenmeyer se colocaron 1g de zeolita de granulometría $\varnothing=149\mu\text{m}$ y la solución combinada con los metales, la cual fue agitada a una velocidad de 150rpm, por un tiempo de 60min y a una temperatura de 25°C. En la prueba con el efluente, se tomaron alícuotas y se prepararon 100mL de soluciones de plomo y cobre, con concentraciones de 100, 200 y 400mg/L para cada metal y se evaluó la eficiencia en la adsorción bajo los parámetros óptimos obtenidos en las etapas anteriores.

Todos los resultados obtenidos para el plomo y cobre se evaluaron mediante la comparación de la efectividad en la adsorción (% de remoción) y la cantidad de iones eliminados de las soluciones (q_e). Con los datos obtenidos de los ensayos se elaboraron gráficos para permitir una comparación de sus eficiencias. Las condiciones experimentales se presentan debajo de cada figura. El porcentaje de remoción o de metal adsorbido se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$\%remoción = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

En donde: C_i = concentración inicial (mg/L)

C_f = concentración final o de equilibrio (mg/L)

Las cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) por gramo de adsorbente (mg/g) se calculó usando el siguiente balance de masa:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) V}{m_a}$$

En donde: V = volumen de la solución (L)

m_a = masa del adsorbente (g)

3.6 ENSAYO TOXICOLÓGICO CON *LACTUCA SATIVA* Y *ALLIUM CEPA*

3.6.1 Obtención y preparación de las semillas

Los organismos de prueba utilizados para los ensayos de toxicidad fueron *Lactuca sativa* (lechuga) y *Allium cepa* (cebolla), los cuales se obtuvieron en semillerías locales, procurando que sean especies sin curar (sin fungicidas o plaguicidas). Las semillas fueron almacenadas en oscuridad y en ambiente seco libre de altas temperaturas, y previo a cada ensayo, fueron seleccionadas de modo que todas tengan un tamaño intermedio.

Tabla 6: Características de los organismos de prueba.

Especie	Marca	Variedad	% Pureza	% Germinación	Expiración
<i>Lactuca sativa</i>	O.K. Seeds	Great Lakes	99	90	12/2020
<i>Allium cepa</i>	Agrosad	Red Burgundy	99,9	85	08/2021

Fuente: autor



Figura 4: Organismos de prueba utilizados en los ensayos toxicológicos.

3.6.2 Preparación de las diluciones del efluente y del tóxico de referencia

Para los ensayos toxicológicos se tomó una muestra de efluente tratado con zeolita. La muestra marcó un pH de 5,23 y la concentración final de cobre y plomo fue de 940mg/L y 19,5mg/L respectivamente. A partir de la concentración de 940mg/L, utilizando un factor de dilución de 0,3, se tomaron cuatro alícuotas para la preparación de las concentraciones de 282, 94, 28 y 9mg/L que serían las concentraciones del efluente para el desarrollo de este ensayo. Con lo que respecta al tóxico de referencia (Zn^{2+}), se preparó una solución patrón de 500mL, a partir de sulfato de zinc monohidratado ($ZnSO_4 \cdot H_2O$), con una concentración de 1000mg/L y se obtuvieron posteriormente de la solución patrón 5 diluciones de concentraciones iguales al del efluente a ser evaluado. Tanto la solución patrón como las respectivas diluciones se prepararon utilizando agua destilada tipo II (tabla 7).

Tabla 7: Concentraciones preparadas del efluente y del tóxico de referencia para los respectivos ensayos toxicológicos.

		CONCENTRACIONES (mg/L)				
		C1	C2	C3	C4	C5
Porcentaje dilución→		1%	3%	10%	30%	100%
Efluente	Cu^{2+}	9*	28*	94	282	940
	Pb^{2+}	0,2*	0,5*	2*	6*	19,5
Tóxico de referencia	Zn^{2+}	9	28	94	282	940

Leyenda: C= concentración; (*)= valores ajustados para facilidad en preparación de las diluciones.

Fuente: autor.

3.6.3 Viabilidad de las semillas

El ensayo de viabilidad es recomendado realizarse previo a la implementación de la prueba toxicológica con la solución a evaluar. Según Sobrero & Ronco (2004), se verifica que cada lote de semillas utilizado tenga un porcentaje de germinación superior al 90%, que haya sincronización en la germinación y baja variabilidad en la elongación de la radícula e hipocotilo (coeficiente de variación <30%).

Para la determinación de la viabilidad de las semillas se desarrolló lo siguiente: para cada tipo de semillas se realizaron tres réplicas, en cada caja Petri se colocó un círculo de papel filtro de grado #3 y se adicionó 5mL de agua destilada evitando la formación de bolsas de aire. Se colocaron 20 semillas en cada réplica y posteriormente las cajas fueron cubiertas con bolsas plásticas para mantener la humedad y la obscuridad. Las semillas fueron expuestas por un tiempo de 120 horas (5 días) a una temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$. Después del tiempo de prueba, se determinó el número de semillas germinadas y se procedió a medir la radícula e hipocotilo (figura 5) de cada una de las especies usando una regla, considerando como semillas germinadas aquellas con una longitud de radícula mayor a 1mm. Se determinó el promedio de las longitudes, la desviación estándar y se calculó el porcentaje de germinación (%G) y el coeficiente de variación (CV) mediante las siguientes fórmulas:

$$\%G = \frac{N^{\circ} \text{ semillas germinadas}}{N^{\circ} \text{ total de semillas}} \times 100$$

$$CV = \frac{\text{Desviación estándar } (\sigma)}{\text{Media } (\bar{x})} \times 100$$

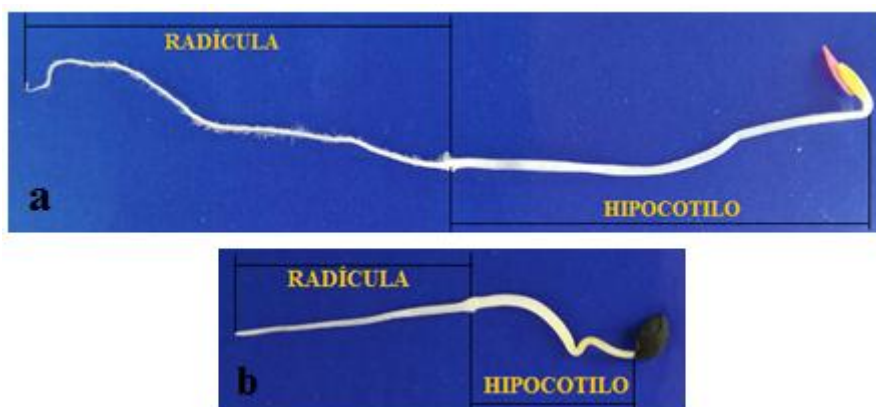


Figura 5: Especificaciones de la radícula e hipocotilo de las especies *Lactuca sativa* (a) y *Allium cepa* (b).

3.6.4 Ensayo de toxicidad

Para la determinación de la toxicidad del efluente de refinación tratado con la zeolita, se evaluaron los efectos en la germinación y los efectos en el crecimiento de la radícula e hipocotilo de las semillas expuestas al efluente por



120 horas. El ensayo toxicológico se basó en la metodología empleada por Sobrero & Ronco (2004). Para cada réplica del ensayo el procedimiento fue el siguiente (Anexo IV): en cada caja Petri se colocó un disco de papel filtro de grado #3 como soporte y medio de imbibición, y se identificó cada caja con la concentración, especie utilizada y réplica respectiva. Se saturó el papel de filtro con 5mL de la dilución utilizando una jeringuilla de 10mL, evitando que se formen bolsas de aire. Con la ayuda de una pinza, se colocaron cuidadosamente 20 semillas, dejando espacio suficiente entre las semillas para permitir la elongación de las raíces. Inmediatamente después de la colocación de las semillas, las cajas fueron ubicadas en una bandeja y cubiertas con bolsas plásticas para evitar la pérdida de humedad y mantener las semillas en oscuridad. Cada concentración ensayada se la realizó por triplicado y las condiciones generales fueron las siguientes:

Tabla 8: Condiciones generales para el ensayo toxicológico con semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa*.

Factor	Condición
Tipo de ensayo	Estático
Temperatura	22±2°C
Calidad de la luz	Oscuridad
Volumen solución de prueba	5mL
Agua de dilución	Agua destilada
Número de semillas por réplica	20
Número de réplicas	3
Duración de la prueba	120horas
Efecto medido	Inhibición en la germinación - Inhibición en la elongación de la radícula e hipocotilo
Resultado final	% de germinación, % de inhibición, CI_{50}
Aceptabilidad de los resultados	Germinación >90% y coeficiente de variación <30% en el control negativo
Control positivo	Zn (II) a partir de $ZnSO_4$

Fuente: modificado de Sobrero & Ronco (2004).

3.6.5 Expresión de resultados

Luego del período de 120 horas, se procede a cuantificar el efecto en la germinación y en la elongación de la radícula e hipocotilo, que son los puntos finales para la evaluación de los efectos fitotóxicos. La evaluación de cada



punto se lo realiza comparando el efecto producido en los organismos expuestos a la muestra con respecto al efecto producido en los organismos de control negativo dentro de las mismas condiciones de ensayo. Dentro de la evaluación se encuentra también el identificar posibles efectos de necrosis (presencia de tejido muerto) al observar la aparición de manchas de coloración parda, blanca o marrón (Sobrero & Ronco, 2004). El efecto en la germinación se lo registra por el número de semillas que germinaron normalmente, considerando como germinación la aparición visible de la radícula. El efecto en la elongación de la radícula e hipocotilo se lo hace mediante el uso de una regla o papel milimetrado, midiendo cuidadosamente la longitud de la radícula e hipocotilo de cada una de las plántulas correspondientes a cada concentración de la dilución de muestra y a los controles respectivos (Ver Anexo V).

- **Porcentaje de germinación (%G):** se lo determinó por la siguiente expresión, según Walter, Martínez, & Cala (2006) y Rodríguez Romero et al. (2014):

$$\%G = \frac{N^{\circ} \text{ semillas germinadas por concentración}}{N^{\circ} \text{ semillas germinadas grupo control}} \times 100$$

Conforme el porcentaje de germinación, se realizó una clasificación de la toxicidad de acuerdo a Poi De Neiff & Ramos (1995); considerando, con respecto al control negativo: “No Tóxicas” (NT) a las muestras en las que hubo germinación mayor al 90%, “Tóxicas” (T) a las muestras que presentaban valores comprendidos entre 75% y 90% y “Muy Tóxicas” (MT) a las muestras con germinación menor al 75%.

- **Porcentaje de inhibición en la germinación (%IG):** conociendo el porcentaje de germinación, se puede obtener el porcentaje de inhibición en la germinación respectivo (%IG= 100-%G).
- **Promedio y desviación estándar de la elongación de la radícula e hipocotilo de las plántulas de cada réplica:** estos valores fueron determinados mediante fórmulas estadísticas en una hoja de Excel.

- **Porcentaje de elongación/inhibición de la radícula (%IR) e hipocotilo (%IH):** con los datos de elongación promedio en la muestra (mm) y los datos de elongación promedio en el control negativo (mm), se pueden obtener los porcentajes de elongación/inhibición, por medio de la siguiente fórmula de acuerdo a Alonso & López (2015):

$$\%IR \text{ o } \%IH = \frac{\text{elong.promedio muestra} - \text{elong.promedio control}}{\text{elong.promedio control}} \times 100$$

En base a los resultados obtenidos por la fórmula anterior, se puede realizar una clasificación de la toxicidad de la muestra. Según los autores (Poi De Neiff & Ramos, 1995) y Pérez, Albear, Pérez, Sánchez, & Pérez (2012), un resultado de %IR o %IH igual a cero, indica que la muestra no presenta toxicidad aguda. Si %IR o %IH resulta ser un valor negativo, existe inhibición en el crecimiento y la muestra es considerada tóxica. Valores positivos de %IR o %IH superiores a cero indican estimulación en la elongación de la raíz o hipocotilo.

- **Elaboración de la gráfica dosis-respuesta:** con los resultados obtenidos, si los porcentajes de inhibición en la germinación o los de inhibición de la radícula e hipocotilo son mayores al 50%, se procede a calcular la concentración media inhibitoria (CI₅₀), mediante la elaboración de una gráfico dosis-respuesta, en donde se coloca en la ordenada el porcentaje de inhibición y en la abscisa la concentración respectiva, como se indica en la figura 6.

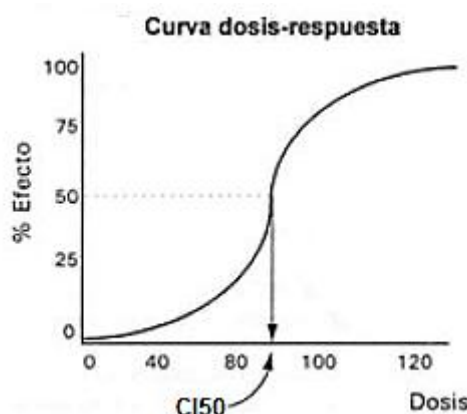


Figura 6: Ejemplo de una gráfica dosis-respuesta.



Como análisis paralelo a la determinación de la CI_{50} , se puede determinar las Unidades de Toxicidad (UT) para clasificar el grado de toxicidad de las muestras ya sea para el efluente o el tóxico de referencia. Estos valores se calcularon a partir de la siguiente fórmula: $UT = (1 / CI_{50}) * 100$ y la clasificación de toxicidad se lo realiza de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 9: Clasificación de la toxicidad según las unidades de toxicidad (UT).

<i>Unidades de toxicidad</i>	<i>Clasificación</i>
>4	Muy Tóxico
2 – 4	Tóxico
1,33 – 1,99	Moderadamente Tóxico
<1,33	Ligeramente Tóxico

Fuente: Uc-Peraza & Delgado-Blas (2012)

3.6.6 Análisis estadísticos

Los cálculos de las concentraciones inhibitorias medias (CI_{50}) se determinaron mediante los programas Statgraphics Centurión XVI y GraphPad Prism 7.00. Las comprobaciones de normalidad y los análisis de varianza entre grupos, se realizaron con el programa SPSS Statistics 20. Los resultados están disponibles en los Anexos del IX al XVIII.

Para el cálculo de los valores de concentración de inhibición media (CI_{50}), en la elaboración de los gráficos dosis-respuesta, se transformaron los valores de la concentración a valores logarítmicos (\log_{10}) y los valores de porcentajes de inhibición fueron transformados a valores Probit según la tabla de Finney (1952), todo esto con el objetivo de obtener valores más efectivos de la CI_{50} .

Los porcentajes de inhibición, para los valores de 0 y 100%, fueron corregidos antes de la determinación de los valores Probit, aplicando las siguientes fórmulas propuestas por Randhawa (2009):

- Para 0% de inhibición: $100 (0.25/n)$.
- Para 100% de inhibición: $100 (n-0.25/n)$.

Donde “n” es el número de muestras empleadas para cada concentración.



CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE

Los resultados que se presenten en la caracterización varían en relación con el tipo de mineral que se procese para la obtención del oro, dependiendo la procedencia del mismo. La muestra del efluente fue llevada a laboratorios de análisis de agua locales y los resultados se presentan en la tabla 10. Se optó considerar para esta investigación al cobre por su alto contenido en los efluentes de refinación y al plomo por ser el de mayor toxicidad.

Tabla 10: Resultados del análisis químico del efluente.

<i>Parámetro</i>	<i>Unidades</i>	<i>Resultado</i>	<i>Laboratorio</i>
Alcalinidad total	mgCaCO ₃ /l	0	Laboratorio de Saneamiento (ETAPA)
Cianuro libre	mg/l	Interferencia	
Conductividad	uS/cm	77000	
DBO ₅	mg/l	Interferencia	
DQO	mg/l	2464	
Oxígeno disuelto	mg/l	0	
pH		0,8	
Sólidos sedimentables	ml/l	0	
Sólidos totales	mg/l	50703	
Turbiedad	NTU	345	
Cobre	mg/l	8764,8	
Zinc	mg/l	1104,95	
Cadmio	mg/l	2.3	
Plomo	mg/l	975,78	Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y no Metálicos (CESEMIN)

Fuente: autor

4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA ZEOLITA

4.2.1 Porcentaje de humedad de la Zeolita

Se procedió a pesar la muestra de zeolita antes y después de su secado, obteniendo los siguientes datos:

$$P_H = 1000,29\text{g}$$

$$P_S = 913,52\text{g}$$

$$\%W = \frac{1000,29 - 913,52}{913,52} \times 100 = 9,5\%$$



4.2.2 Densidad real

Con los datos obtenidos a continuación se procedió a calcular el valor de la densidad real de la zeolita:

Peso del picnómetro = 43,9801g

Peso picnómetro + muestra = 44,9916g

Peso picnómetro + muestra + agua = 94,0605g

$m_a = 1,0086\text{g}$

$V_p = 49,802\text{mL}$

$m_s = 49,0689\text{g}$

$d_s = 1\text{g/mL}$

$$\rho_r = \frac{1,0086}{49,802 - \frac{49,0689}{1}} = 1,37\text{g/mL}$$

4.2.3 Densidad aparente

A continuación se presentan los datos obtenidos en el laboratorio para el cálculo de la densidad aparente de la zeolita:

Peso probeta = 25,7230g

Peso probeta + adsorbente (hasta los 10mL) = 34,1875g

$m_a = 8,4645\text{g}$

$V_a = 10\text{mL}$

$$\rho_a = \frac{8,4645}{10} = 0,84\text{g/mL}$$

4.2.4 Porosidad

Con los resultados de la densidad real y aparente obtenidos anteriormente, se procede al cálculo de la porosidad:

$$e = \frac{1,37 - 0,84}{1,3758} = 0,38$$

4.2.5 Punto de carga cero

Se determinó el punto de carga cero (PZC) de la zeolita mediante el método de la derivada del pH. El PZC es el pH en el cual la concentración de grupos funcionales disociados con carga positiva y carga negativa se iguala (Vera et

al., 2015). Los valores de pH inicial versus pH final forman una curva, cuya intersección con la línea diagonal determina el PZC. Los datos medidos de pH inicial y final, así como el gráfico correspondiente, se dan a conocer a continuación:

Tabla 11: Datos para la determinación del PZC de la zeolita.

PUNTO DE CARGA CERO (PZC)		
Adsorbente	pH Inicial	pH Final
Zeolita Natural	2,22	3,10
	4,03	7,38
	6,33	7,46
	7,07	7,27
	8,55	7,42
	10,01	7,51

Fuente: autor

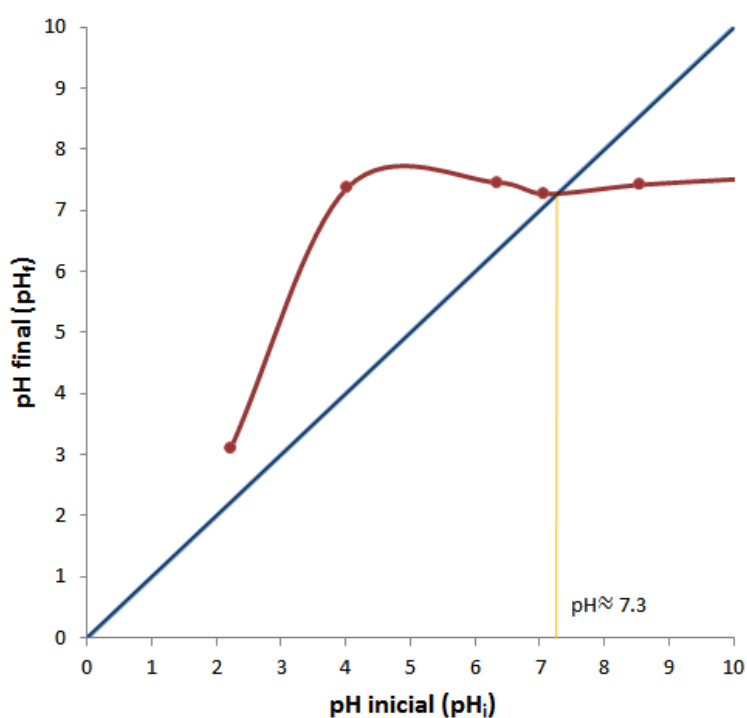


Figura 7: Punto de carga cero para la zeolita.

El resultado de $PZC=7,3$ implica que a ese valor, la superficie de la partícula de zeolita no está cargada y por lo tanto no existe adsorción. La superficie de la partícula de zeolita tiene una carga positiva a un valor de pH por debajo de 7,3



y está cargada negativamente a un pH superior a 7,3 (Moussavi, Talebi, Farrokhi, & Robabeh, 2011). Un resultado aproximado del PZC se presenta en el trabajo de Šljivić et al. (2009), con un valor de 7,5.

4.2.6 Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis de la zeolita por difracción de Rayos X, dio como resultado los siguientes valores:

Tabla 12: Composiciones de fase de la zeolita provista por “Minera Jairo Vallejo CIA LTDA”.

<i>DIFRACTOMETRÍA POR RAYOS X (XRD)</i>		
<i>Nombre del Compuesto</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Fases mineralógicas (%)</i>
Clinoptilolita	$[(Na,K,Ca)_2-3Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}(OH) \cdot 9H_2O]$	64,0
Mordenita	$(Na_2,Ca,K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$	20,4
Amorfo	-----	15,6
Total:		100

Fuente: Laboratorios de ensayos metrológicos de materiales LEMAT-ESPOL

Se encontró que la zeolita natural utilizada en esta investigación, contiene 64% de clinoptilolita, seguido por la mordenita y compuestos amorfos. Generalmente este resultado se aproxima a otras investigaciones en donde el contenido de clinoptilolita varía del 60 al 70% (Erdem, Karapinar, & Donat, 2004; Castaldi et al., 2008). Se demuestra así que la clinoptilolita es la más abundante (Can, Balköse, & Ülkü, 2010) y se destaca como buen adsorbente, ya que prefiere la captación de iones con un radio inferior de iones hidratados y esta capacidad se caracteriza por una alta selectividad del intercambio iónico (M Trgo, Perić, & Medvidović, 2006).

4.2.7 Análisis Infrarrojo (FTIR)

La técnica FTIR resulta una herramienta útil para obtener información valiosa con respecto a la estructura, la sustitución del catión Si^{4+} por Al^{3+} , e incluso el tamaño del canal en los sitios tetraédricos de las zeolitas (Favvas et al., 2016). El espectro FTIR de la muestra de zeolita se presenta a continuación en la figura 8.

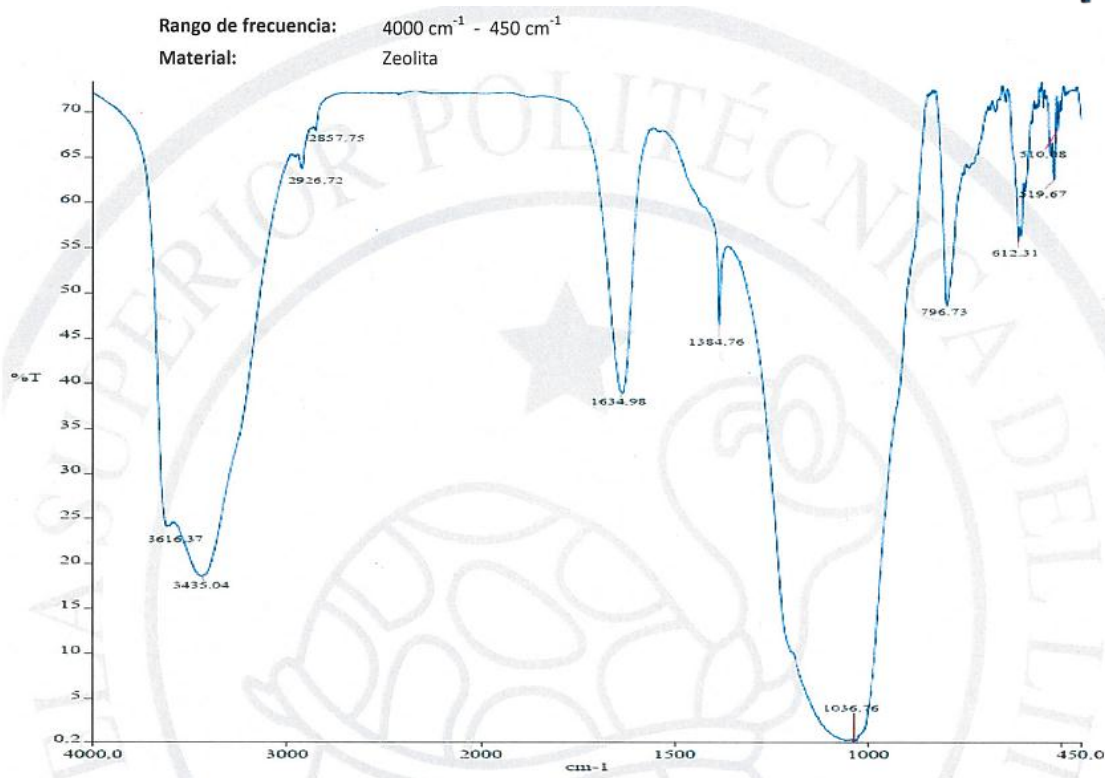


Figura 8: Espectrometría infrarroja (FTIR) de la muestra de zeolita. Se presenta la transmitancia en la ordenada (%T) frente a la longitud de onda (cm^{-1}) en la abscisa.

Tabla 13: Resultados de los ensayos de FTIR de la zeolita.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)		
Longitud de onda (cm^{-1})	Tipo de Enlace	Vibración
3616,37	O-H	Estiramiento (sin puente de Hidrógeno)
3435,04	O-H	Estiramiento (con puente de Hidrógeno)
1634,98	H-O-H	Flexión simétrica
1036,76	T-O	Estiramiento asimétrico

T= Si o Al.

Fuente: Laboratorios de ensayos metrológicos de materiales LEMAT-ESPOL

En los espectros de infrarrojo (FTIR) se presentan las vibraciones estructurales de la zeolita donde se puede identificar lo siguiente:

- * En las longitudes de ondas $3616,37\text{ cm}^{-1}$ y $3435,04\text{ cm}^{-1}$, asignables a los estiramientos OH, sin y con puente de hidrógeno respectivamente, se puede identificar la hidratación del mineral.
- * La longitud $1634,98\text{ cm}^{-1}$ está atribuida a las deformaciones angulares de la molécula de agua (flexión simétrica).



- * A $1036,76\text{cm}^{-1}$, una señal de intensidad fuerte corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico T-O. La posición de esta banda depende de la relación Si-Al y se considera significativa para estimar el contenido de aluminio en la estructura cristalina.
- * Finalmente, las intensidades de la bandas ubicadas hasta aproximadamente 796cm^{-1} , son características del estiramiento de enlaces T-O, así como del estiramiento simétrico de enlaces O-Si-O.

En este análisis no se detectó la presencia de materia orgánica o algún otro componente que pueda afectar al mineral en la adsorción. La descripción del espectro anterior, es muy similar a la que se reporta en las investigaciones de Adriano Macas, Duque Rivera, & Soriano Idrovo (2012); Agosto (2012); Montes-Luna et al. (2015) y Favvas et al. (2016).

4.3 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN

4.3.1 Especiación del metal

En las siguientes figuras se representan los diagramas de especiación tanto del plomo como del cobre, haciendo uso del programa Hydra-Medusa. En la figura 9 se indica la presencia del ion Pb^{2+} hasta un pH un poco mayor de 5. Después de ese valor encontramos la formación del hidróxido de plomo (PbOH^+) que empieza a descender hasta a un pH aproximado de 8. La figura 10 por su parte muestra la presencia del ion Cu^{2+} hasta un pH de 5,2 aproximadamente. Luego de aquel valor se aprecia la formación de CuO .

La mayoría de los iones metálicos tienden a formar precipitación a un pH superior a 6 (Bektaş & Kara, 2004; Payne & Abdel-Fattah, 2004), lo que puede limitar el proceso de adsorción. Por lo tanto, la adsorción de iones metálicos sobre la zeolita es difícil de cuantificar a un valor de pH mayor que 6, ya que la adsorción "verdadera" se vería afectada debido a la precipitación como hidróxidos (Zamboulis et al., 2004; Torres & Juvina, 2005; Kocaoba et al., 2007a). En este mismo contexto, es sabido que las zeolitas influyen en la acidez de la solución, tendiendo a neutralizarla mediante el intercambio de protones H^+ con los cationes inicialmente presentes en sus estructuras.

El pH de la zeolita por lo general se encuentra en un nivel de pH alcalino (7-8) lo cual conlleva a un aumento en la acidez de la solución, que puede causar la precipitación del hidróxido del metal (Merrikhpour & Jalali, 2013). Se considera que el intercambio competitivo de H^+ es la razón de retención de metales en un entorno más ácido. Así también, una disminución en el pH inicial de la solución disminuye la probabilidad de precipitación de hidróxido metálico porque también disminuye el pH final resultante del intercambio de protones H^+ sobre zeolita (Álvarez-Ayuso et al., 2003).

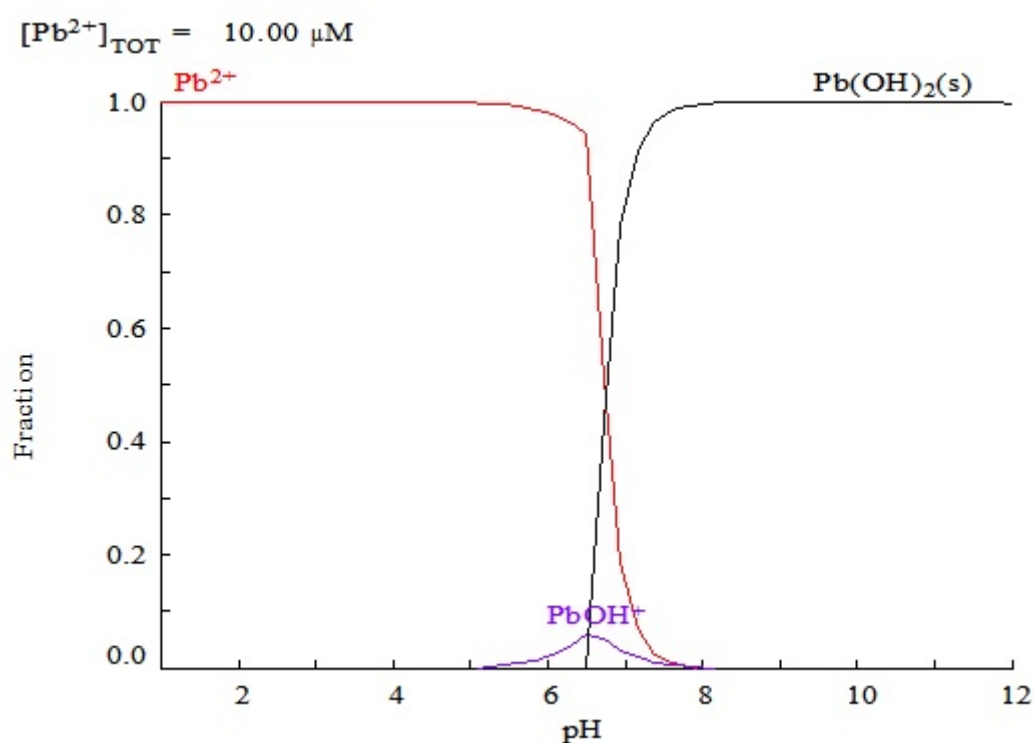


Figura 9: Diagrama de especiación del plomo.

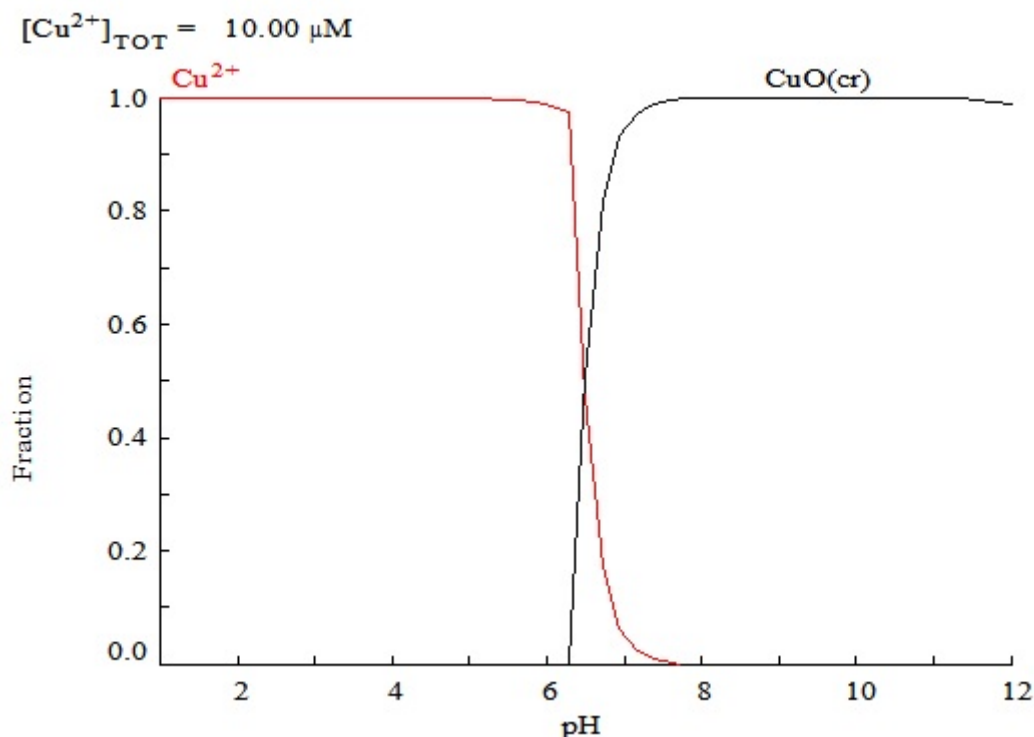


Figura 10: Diagrama de especiación del cobre.

De acuerdo a estas especiaciones, se tomó como referencia de trabajo los pH de 4 y 5,5 para los estudios de remoción correspondiente al plomo y cobre respectivamente, con el objetivo de evitar una posible precipitación durante la adsorción. Investigadores como Al-Haj Ali & El-Bishtawi (1997a), Barrera-Díaz et al. (2005) y V. J. Inglezakis et al. (2007), recomiendan trabajar con pH 4 para la remoción de plomo, mientras que Kocaoba, Orhan, & Akyüz (2007b), Šljivić et al. (2009) y Stojakovic et al. (2011), proponen trabajar con valores de pH de entre 5 a 6 para estudios de remoción de cobre.

4.3.2 Fase experimental

Los procedimientos discontinuos o llamados también “Batch” se aplicaron para el estudio de cada parámetro que influye en la adsorción. El procedimiento generalmente se lleva a cabo a temperatura constante y se utiliza una cierta cantidad de zeolita natural que se la pone en contacto con una solución de agua preparada o real. La eficacia de eliminación de iones metálicos por parte de la zeolita, depende de la cantidad y capacidad de intercambio, así como la presencia de otros cationes y aniones en el agua tratada (Margeta et al., 2013).

4.3.2.1 Estudio del pH

El efecto del pH en la adsorción de iones metálicos por parte de la zeolita, fue evaluado a valores de pH inicial de 3, 4, 5 y 6. En este estudio se pudo constatar claramente que la capacidad de intercambio aumentó al aumentar el pH inicial de la solución.

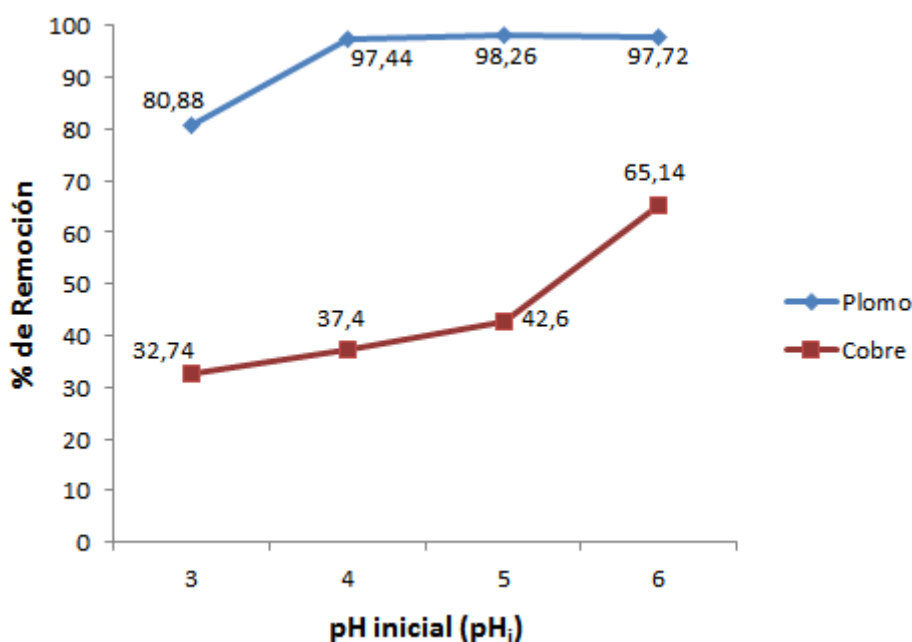


Figura 11: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto del pH inicial. (s=0,5g; v=150rpm; Ci: 50mg/L [Pb], 100mg/L [Cu]; V=100mL; T=25°C; t=90min; Ø=149µm).

La Figura 11 muestra que la mayor adsorción de plomo se dio a un pH inicial de 5, con un porcentaje de remoción del 98,26%. Por otra parte, el cobre tuvo mayor adsorción a un pH inicial de 6, con un porcentaje de remoción del 65,14%.

Estos resultados fueron contrastados con los presentados en la figura 12, en donde es evidente que el uso de soluciones con un pH inicial de 4 a 6 da los valores de q_e más altos. La cantidad de iones adsorbidos para un pH inicial de 5 en la solución, fue de 9,83mg/g para el plomo; mientras que para un pH de 6, la mayor cantidad de iones de cobre adsorbidos fueron de 13,03mg/g.

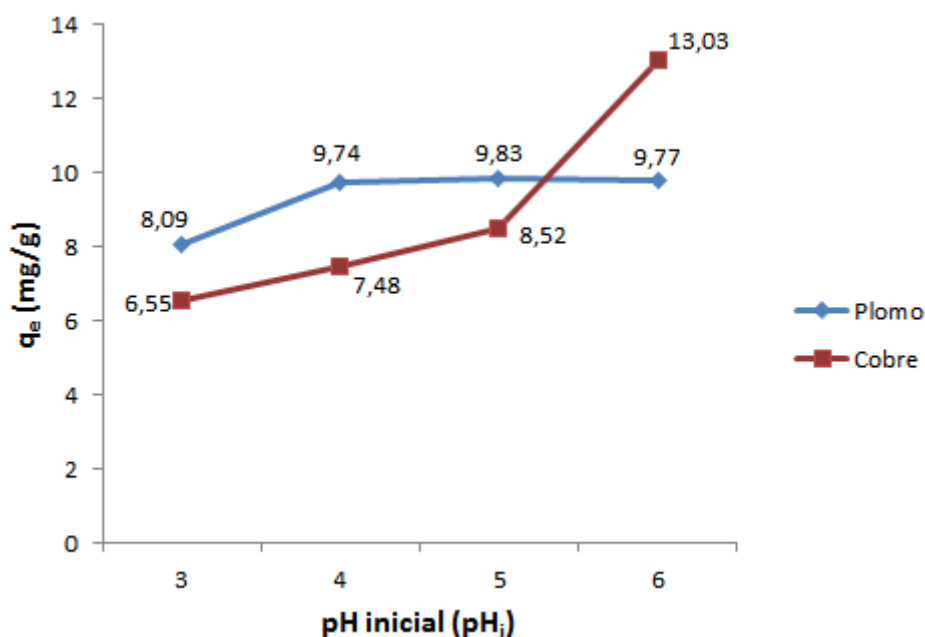


Figura 12: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto del pH inicial. ($s=0,5g$; $v=150rpm$; C_i : $50mg/L$ [Pb], $100mg/L$ [Cu]; $V=100mL$; $T=25^{\circ}C$; $t=90min$; $\varnothing=149\mu m$).

Se puede evidenciar que la eficiencia de eliminación de iones metálicos de Cu^{2+} y Pb^{2+} aumenta ligeramente a medida que el valor del pH aumenta. Esto quiere decir que a un valor de pH bajo, existe una fuerte competencia entre los protones H^+ y los iones metálicos para los sitios de adsorción, por lo que la eficacia de eliminación es baja. Sin embargo ante el incremento del pH inicial en la solución, se elevó el potencial superficial negativo de la zeolita y esto provocó una adsorción adicional de iones de plomo y cobre a la superficie. Si el valor inicial del pH de la solución se ajusta a un valor superior a 6, los iones de Cu^{2+} y Pb^{2+} tienden a precipitarse debido a la mayor concentración de iones OH^- en el medio (Bao et al., 2013).

El estudio demuestra que el pH tiene un impacto significativo en la eliminación de los metales por la zeolita ya que puede influir tanto en la naturaleza de los iones de intercambio como en la propia zeolita (Ouki & Kavannagh, 1997). Los resultados de equilibrio obtenidos a diversos valores de pH inicial mostraron que se obtiene una eliminación óptima cuando se trabaja a un valor de pH entre 4 y 6, en donde el mecanismo básico es el proceso de intercambio iónico. Cabe recalcar que los niveles de pH bajos son indeseables porque esto

afectaría a la estructura química de la zeolita, debido a la destrucción parcial del cristal de la misma (Al-Haj Ali & El-Bishtawi, 1997b; Türkmen, 2001; T. Mishra & Tiwari, 2006).

En la figura 13 se observa el comportamiento del pH durante el proceso de remoción. Como se indicó anteriormente, la zeolita natural tiende a neutralizar las soluciones y por lo tanto existe un incremento en el pH final de la solución. Este aumento en el pH de la solución durante el intercambio iónico, puede atribuirse a la absorción de iones H^+ y por la captación de cationes metálicos, que tienen una tendencia a dar soluciones ácidas (Inglezakis, Loizidou, & Grigoropoulou, 2003). Como se puede ver, los iones de Pb^{2+} inicialmente son preferidos sobre los iones H^+ y cuando los iones de plomo se agotan, los iones H^+ se toman en la estructura de la zeolita (Morali, 2006).

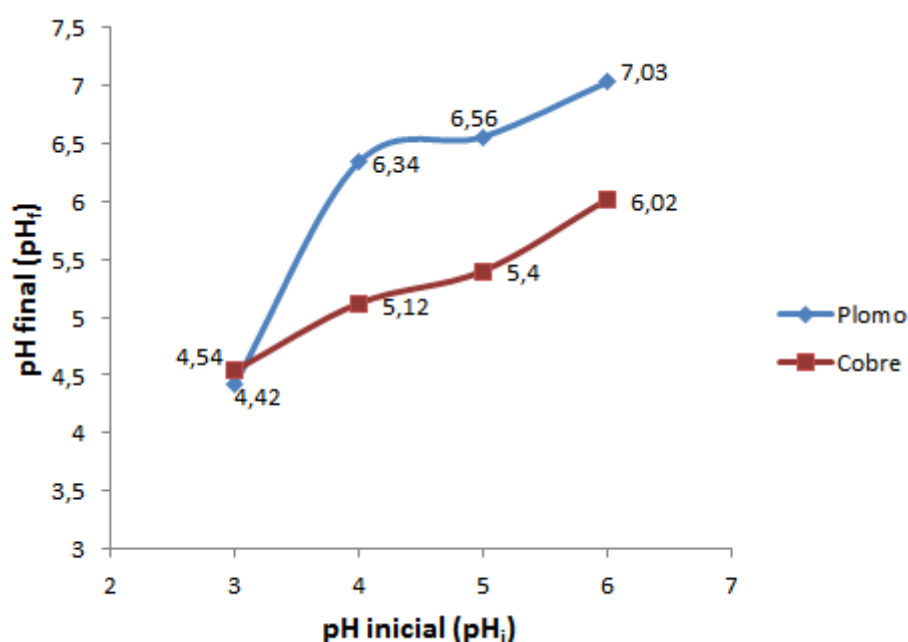


Figura 13: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del efecto del pH inicial. (s=0,5g; v=150rpm; Ci: 50mg/L [Pb], 100mg/L [Cu]; V=100mL; T=25°C; t=90min; Ø=149µm).

4.3.2.2 Estudio del tamaño de partícula

Los resultados sobre el estudio del tamaño de partícula en la adsorción del cobre y el plomo se presentan en las figuras 14 y 15. Los tamaños de partícula de zeolita empleados para este estudio fueron: 595µm (malla 30), 297µm (malla 50), 149µm (malla 100) y 74µm (malla 200).



En la figura 14 se puede observar que a medida que disminuye el tamaño de partícula de la zeolita aumenta considerablemente la eliminación de los iones metálicos. Para el caso del plomo se presenta un buen porcentaje de remoción (71,36%) a un tamaño de partícula de 595 μ m, sin embargo el porcentaje mejoró al experimentar con adsorbentes de granulometría más fina. Para una granulometría de 74 μ m, la concentración final del plomo no fue apreciable en el equipo de lectura por absorción atómica por tener un valor inferior a cero, por lo que se presume, la adsorción del plomo por parte de la zeolita fue casi completa.

En el caso del cobre, se identifica un porcentaje de eliminación del 29,67% para una granulometría de 595 μ m, pero la remoción fue superior al usar el adsorbente de 74 μ m, dándose un porcentaje del 51,19%. La figura 15 muestra la cantidad de iones metálicos adsorbidos por la zeolita en relación con el tamaño de partícula y la concentración inicial empleados. De igual manera existió un aumento de mg adsorbidos al disminuir el tamaño de partícula. Los miligramos removidos por cada gramo de adsorbente fueron de 10 y 10,24mg de plomo y cobre respectivamente.

Esto se puede explicar en términos del área de superficie activa del adsorbente. Si el mineral se encuentra en la forma más fina, resulta más eficiente que la forma granular, lo que ayuda al proceso de intercambio de iones (V. J. Inglezakis et al., 2007). Dado que la absorción de metal se da en la superficie exterior de la partícula así como en los sitios dentro de la misma, la disminución en el tamaño del adsorbente aumenta el área de superficie externa, por lo que el número de sitios disponibles para la absorción de metal también aumenta (Türkmen, 2001; Bektaş & Kara, 2004; Tafadzwa Motsi, 2010). Es decir habrá mayor disponibilidad de los centros de intercambio iónico (sitios activos) que pasan a ser ocupados por los iones entrantes (Stylianou et al., 2007).

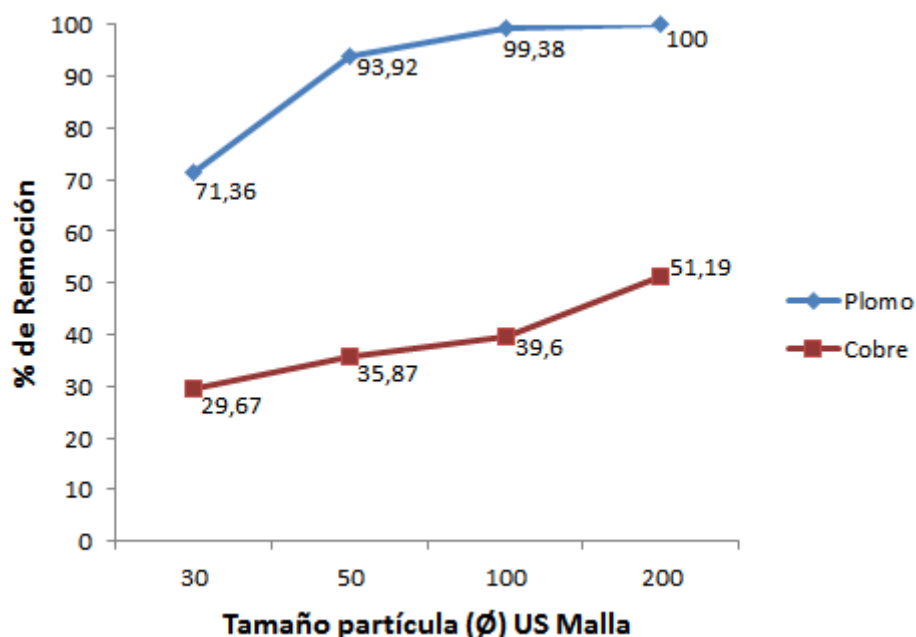


Figura 14: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto del tamaño de partícula. ($pH_{i\text{ Pb}} = 4$, $pH_{i\text{ Cu}} = 5,5$; $s = 0,5g$; $v = 150rpm$; C_i : $50mg/L$ [Pb], $100mg/L$ [Cu]; $V = 100mL$; $T = 25^\circ C$; $t = 90min$).

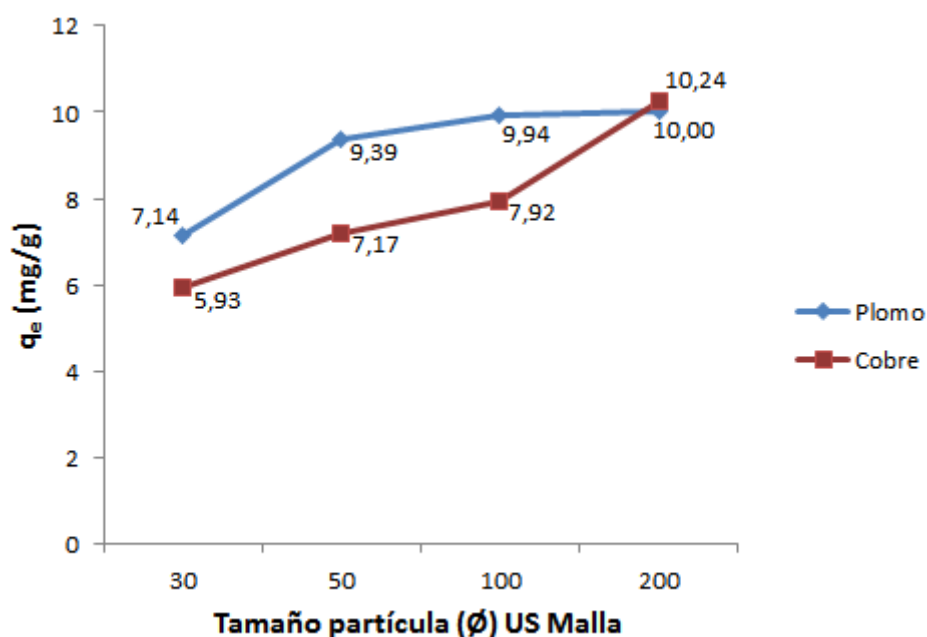


Figura 15: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto del tamaño de partícula. ($pH_{i\text{ Pb}} = 4$, $pH_{i\text{ Cu}} = 5,5$; $s = 0,5g$; $v = 150rpm$; C_i : $50mg/L$ [Pb], $100mg/L$ [Cu]; $V = 100mL$; $T = 25^\circ C$; $t = 90min$).

El comportamiento del pH durante las pruebas de adsorción según la granulometría del adsorbente se puede evaluar en la figura 16. Según se puede observar, conforme disminuye el tamaño de partícula, el pH final de la solución aumenta y por ende la eficiencia de remoción también se incrementa,

lo cual se debe a la hidrólisis del mineral (Beyazit et al., 2003). Como se observa, el Pb^{2+} tiene mayor afinidad por la zeolita, en comparación con el Cu^{2+} , en donde a partir de una granulometría de $595\mu\text{m}$ hasta una más fina de $74\mu\text{m}$, se aprecia que el pH final tiende a mantenerse hasta un valor promedio de 5,6. Investigaciones realizadas respecto a la evaluación de este parámetro, indicaron que la zeolita en la forma más fina resulta más eficiente que la granular, como indican Sprynskyy et al. (2006), Baker et al. (2009) en la remoción de iones de Pb^{2+} y Cu^{2+} ; Malliou, Loizidou, & Spyrellis (1994), Buasri et al. (2008), en la eliminación de Pb^{2+} , y Stylianou et al. (2007), Tapia et al. (2011) en la eliminación de Cu^{2+} .

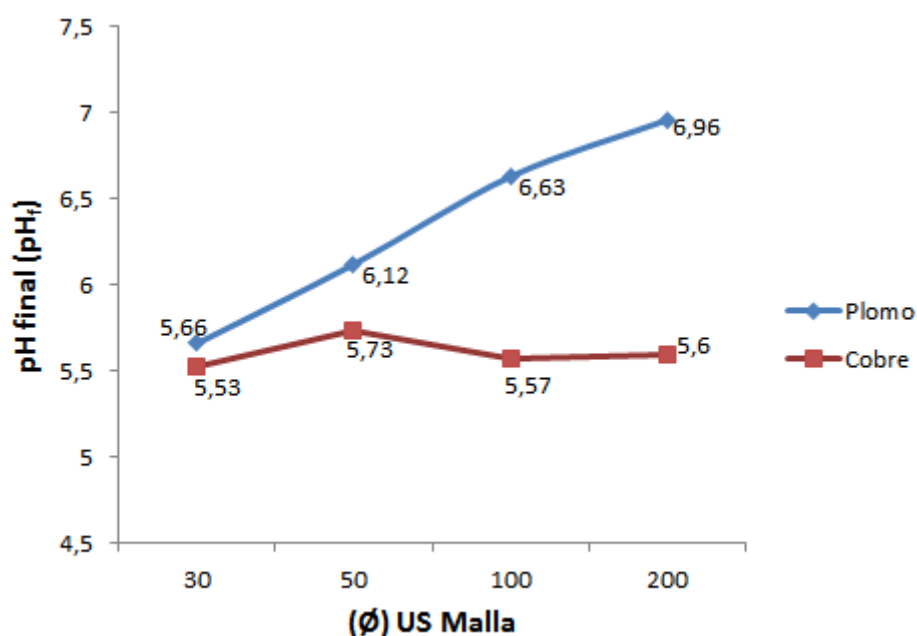


Figura 16: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del efecto del tamaño de partícula. ($\text{pH}_{\text{i Pb}} = 4$, $\text{pH}_{\text{i Cu}} = 5,5$; $s = 0,5\text{g}$; $v = 150\text{rpm}$; $\text{Ci}: 50\text{mg/L [Pb]}$, 100mg/L [Cu] ; $V = 100\text{mL}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 90\text{min}$).

4.3.2.3 Estudio de la cantidad de adsorbente

En el estudio de este parámetro se trabajó con cantidades de adsorbente de 1, 2, 3 y 4 gramos. Para ambos metales se empleó una concentración inicial de 100mg/L , puesto que para el plomo, al trabajar con una concentración inicial de 50mg/L , las lecturas de la concentración final no fueron estimadas por el equipo de absorción atómica por ser muy bajas o próximas a cero.

Los resultados en la figura 17 muestran que la eliminación de metales pesados aumentó al aumentar la dosis de zeolita. Las eficiencias de eliminación de Pb^{2+} fueron aproximadamente del 100% para todas las cantidades de zeolita añadidas por solución, mientras que las eficiencias de eliminación de Cu^{2+} variaron entre el 51 al 79%. Se puede observar que la retención del plomo aumentó a valor de equilibrio máximo al incrementar la masa del adsorbente a 2g, sin embargo, después de este valor, se observó que la eficacia de eliminación no aumentaba al incrementar la masa de adsorbente. Esto puede ser debido a la superposición de sitios activos a una dosis de adsorbente más alta, por lo que hay una disminución en el área de superficie efectiva que resulta del agrupamiento de partículas de intercambio (P. C. Mishra & Patel, 2009).

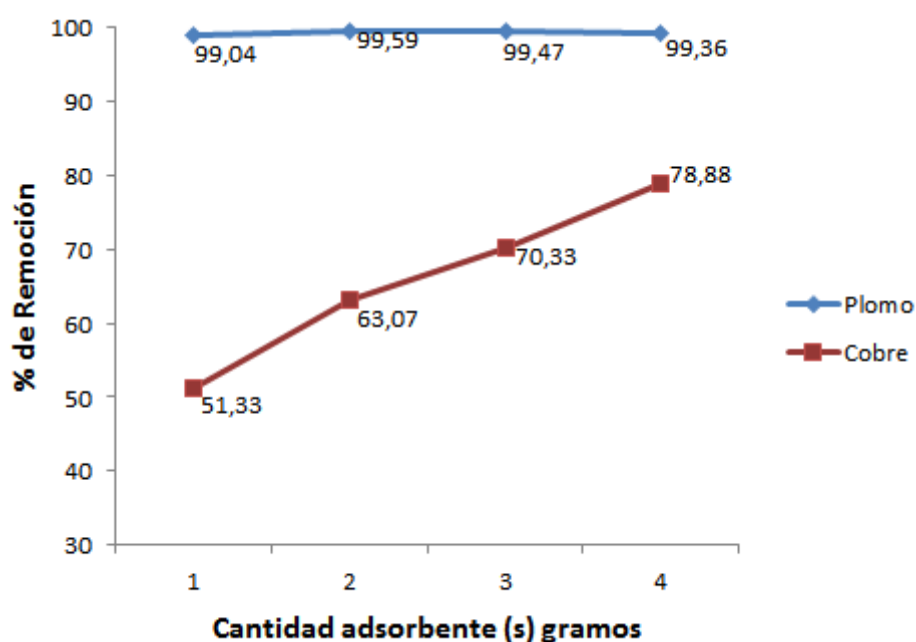


Figura 17: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto de la cantidad de adsorbente. ($\text{pH}_{\text{Pb}} = 4$, $\text{pH}_{\text{Cu}} = 5,5$; $v = 150\text{rpm}$; Ci : 100mg/L [Pb], 100mg/L [Cu]; $V = 100\text{mL}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 90\text{min}$; $\varnothing = 149\mu\text{m}$).

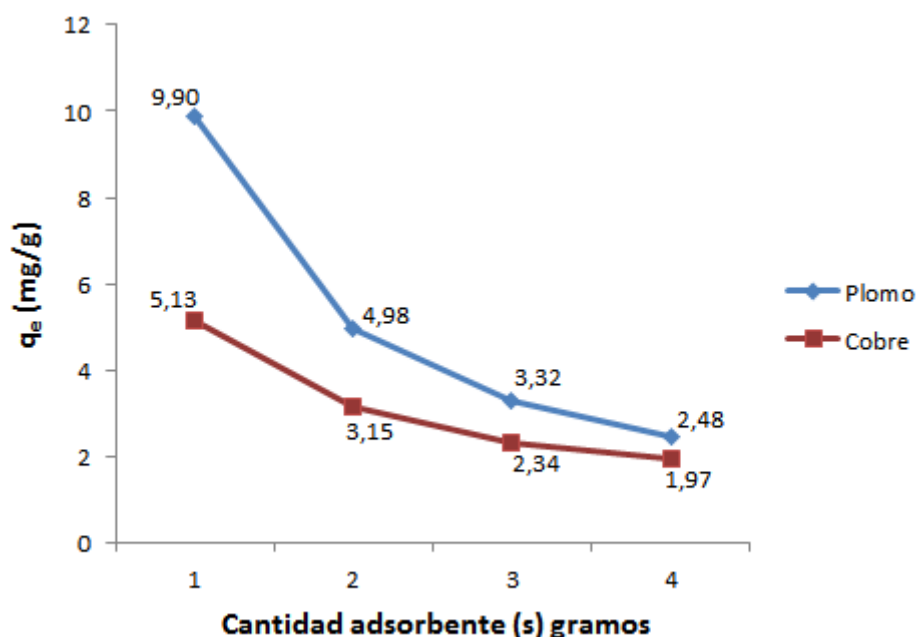


Figura 18: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto de la cantidad de adsorbente. (pH_i Pb = 4, pH_i Cu = 5,5; v =150rpm; C_i : 100mg/L [Pb], 100mg/L [Cu]; V =100mL; T =25°C; t =90min; \varnothing =149 μ m).

En la figura 18 se presenta la cantidad de iones adsorbidos por gramo de zeolita empleada. La relación de zeolita/solución tiene un impacto significativo sobre la eliminación de metal por parte de la zeolita, ya que esta relación aumenta con la relación área/volumen superficial de las partículas, lo que proporciona un contacto mucho mayor entre los iones y el adsorbente (Beyazit et al., 2003). Es decir, el aumento proporcional entre la dosificación de adsorbente y la eficacia de eliminación se relacionó con el aumento en el número de sitios de adsorción intercambiables disponibles en la superficie del adsorbente (Motsi et al., 2009; Shavandi et al., 2012; Karatas, 2012; Shavandi et al., 2012; Merrikhpour & Jalali, 2013), por lo tanto se esperaba esta correlación positiva entre la zeolita y la eliminación de iones metálicos.

El efecto que causa la cantidad de adsorbente añadido, en el comportamiento del pH final de la solución, se muestra en la figura 19. El resultado del ensayo muestra que al aumentar la dosis del adsorbente por 100 ml de solución, provoca en consecuencia que el pH final se eleve, ya que existe un incremento de las concentraciones de iones alcalinos del adsorbente que se liberan durante el proceso de intercambio iónico (Payne & Abdel-Fattah, 2004).

Durante los estudios de eliminación, los valores de pH final para las soluciones Pb^{2+} y Cu^{2+} aumentaron de 6,21 y 5,66 a 7,19 y 5,95, respectivamente.

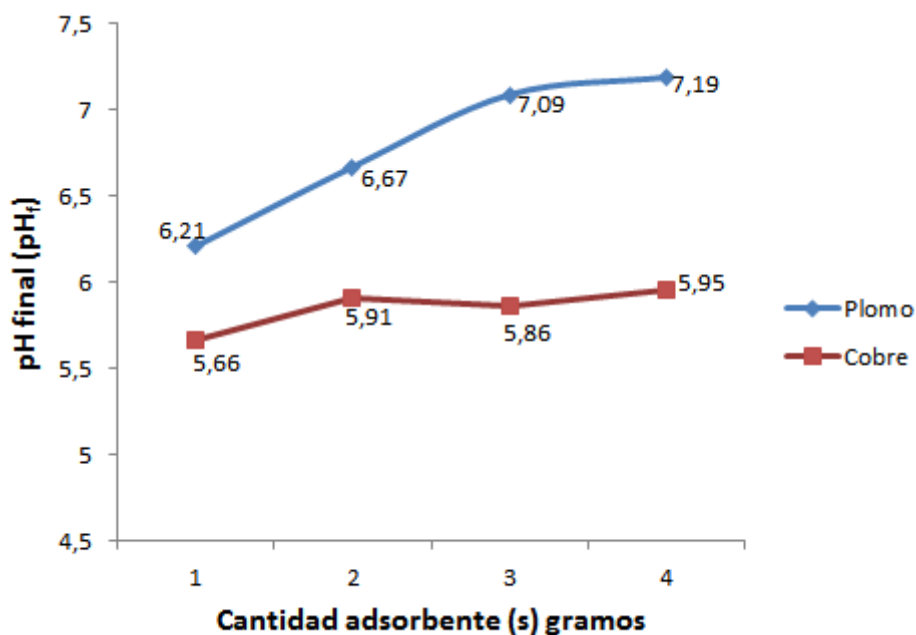


Figura 19: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del efecto de la cantidad de adsorbente. ($\text{pH}_i \text{ Pb} = 4$, $\text{pH}_i \text{ Cu} = 5,5$; $v=150\text{rpm}$; Ci : 100mg/L [Pb], 100mg/L [Cu]; $V=100\text{mL}$; $T=25^\circ\text{C}$; $t=90\text{min}$; $\varnothing=149\mu\text{m}$).

4.3.2.4 Estudio de la concentración inicial

En esta etapa se probaron cuatro concentraciones iniciales para el plomo de 100, 200, 300 y 400mg/L , mientras que para el cobre se usaron soluciones con concentraciones de 50, 200, 300 y 400mg/L . Las eficiencias de eliminación, las cantidades de iones adsorbidos y los cambios en los valores de pH final se presentan en las figuras 20, 21 y 22 respectivamente, en donde se observa que se obtuvieron buenas selectividades para el plomo y valores un poco más bajos para el cobre.

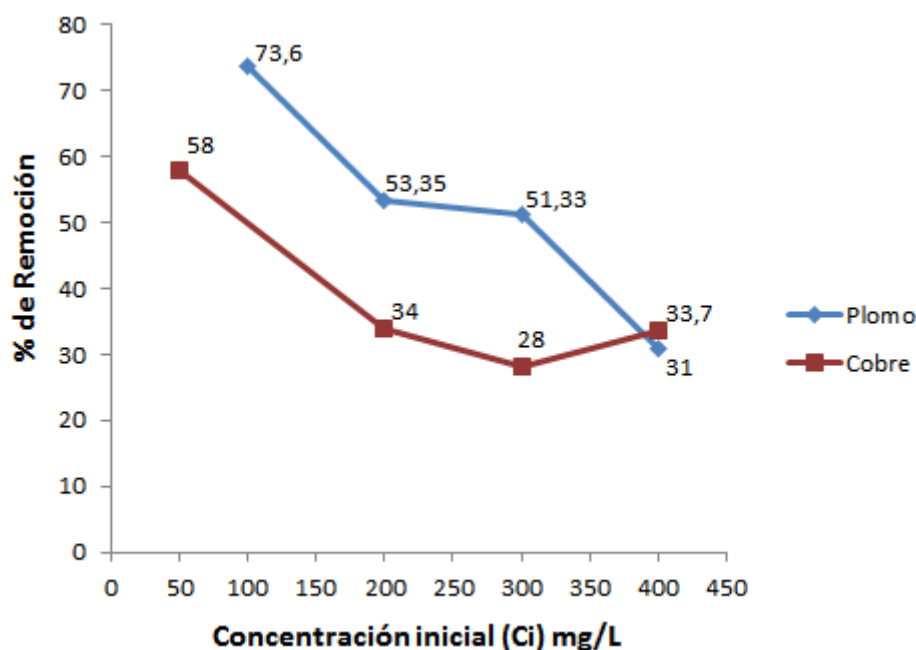


Figura 20: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto de la concentración inicial. ($pH_i_{Pb} = 4$, $pH_i_{Cu} = 5,5$; $v=150rpm$; $s= 0,5g$; $V=100mL$; $T=25^{\circ}C$; $t=90min$; $\varnothing=149\mu m$).

En general, el porcentaje de eliminación del Pb^{2+} y del Cu^{2+} disminuyó a medida que la concentración inicial aumentaba de 50 a 400mg/L en las soluciones acuosas. Este fenómeno puede deberse al hecho de que las partículas se propagan más rápido cuando están menos aglomeradas, por lo que se mueven más rápido en soluciones diluidas y más lentamente en soluciones concentradas (Mamba, Nyembe, & Mulaba-bafubiandi, 2009). A bajas relaciones de metal/zeolita existen varios sitios intercambiables en la estructura del adsorbente, pero conforme aumenta la relación, los sitios intercambiables se saturan, lo que da como resultado una disminución en la eficacia de la adsorción (Günay et al., 2007). Sin embargo, en el caso del cobre, luego de un descenso en el porcentaje de remoción, al emplear concentraciones de 50 a 300mg/L, se pudo observar que existió un incremento en la eficacia de eliminación a una concentración de metal relativamente alta de 400mg/L, que alcanzó un 33,7%. Está claro, por lo tanto, que la eficiencia de eliminación aumenta si existe una disminución de las concentraciones iniciales, lo cual también está relacionado con la capacidad de adsorción y la selectividad de la zeolita hacia un metal determinado (Sprynsky et al., 2006).

Por otra parte, como se puede apreciar en la figura 21, un aumento en la concentración generalmente da como resultado un aumento en la cantidad de iones metálicos adsorbidos y en la velocidad de adsorción, debido al incremento de la fuerza impulsora. Sin embargo, un aumento en la concentración inicial, provoca también una disminución en la eficiencia de la zeolita para la eliminación de los metales pesados en la solución. La capacidad de adsorción aumentará al incrementar la concentración inicial, hasta que se llegue a un punto de saturación en el sistema. A partir de allí, un aumento adicional de la concentración del metal, no producirá cambio significativo en la cantidad adsorbida " q_e " (Motsi, 2010).

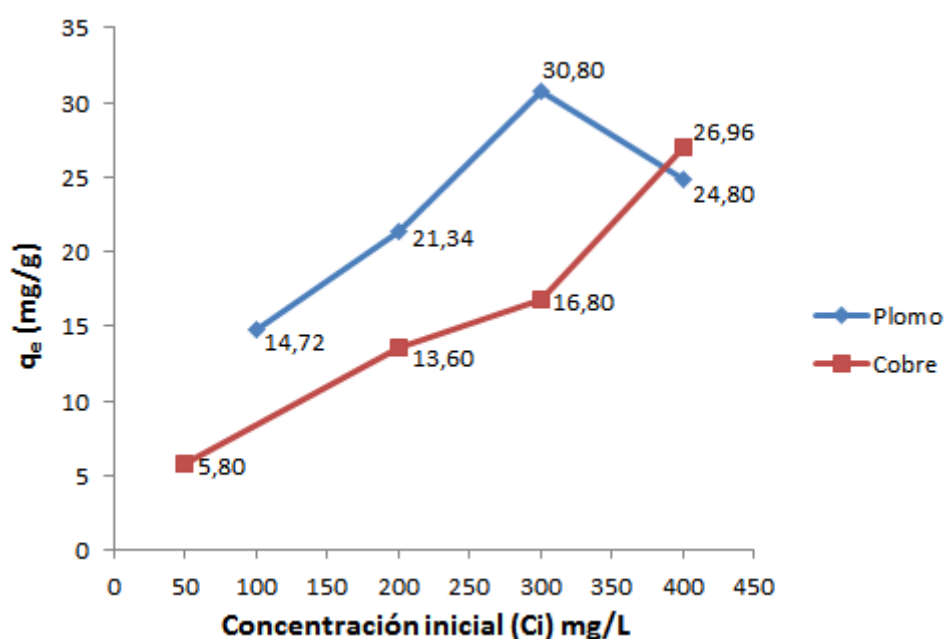


Figura 21: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto de la concentración inicial. (pH_i Pb = 4, pH_i Cu = 5,5; v =150rpm; s = 0,5g; V =100mL; T =25°C; t =90min; \varnothing =149 μ m).

La figura 22 muestra el efecto de la concentración inicial del Pb^{2+} y Cu^{2+} sobre el pH de equilibrio. Se concluye que el pH final en la solución disminuyó al aumentar la concentración del metal. El pH final para el caso del cobre fue disminuyendo a medida que la concentración inicial variaba de 50 a 300mg/L, pero para una concentración inicial de 400mg/L, se pudo observar que hubo un leve incremento del pH final.

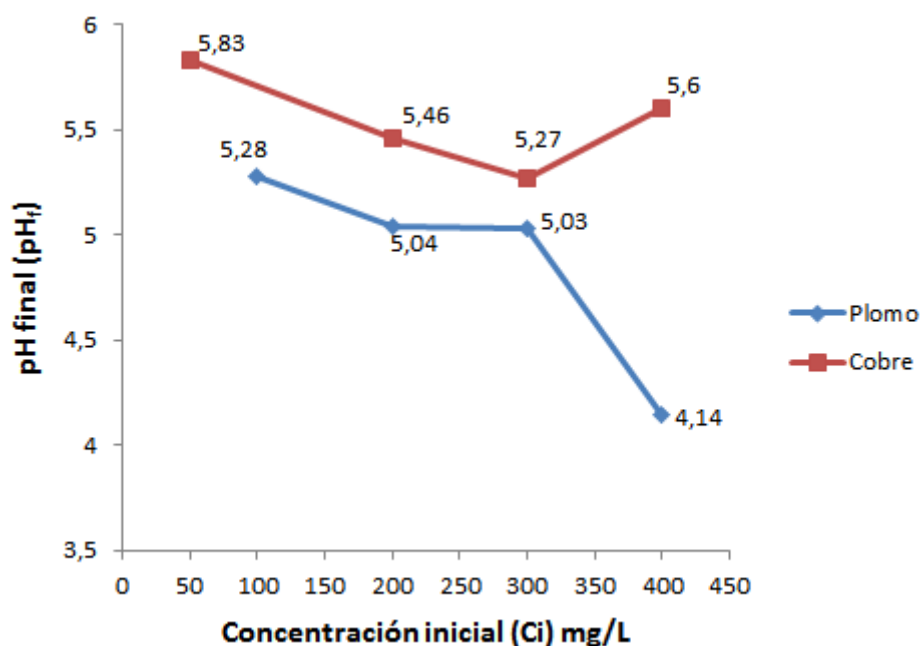


Figura 22: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del efecto de la concentración inicial. ($pH_{i\text{ Pb}} = 4$, $pH_{i\text{ Cu}} = 5,5$; $v = 150\text{rpm}$; $s = 0,5\text{g}$; $V = 100\text{mL}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 90\text{min}$; $\varnothing = 149\mu\text{m}$).

4.3.2.5 Estudio del tiempo de contacto

Los experimentos realizados con diferentes tiempos de adsorción (15, 30, 60 y 120 minutos), muestran que las cantidades de iones metálicos adsorbidos aumentan con el incremento de este parámetro. Como se indica en la figura 23, el aumento en el porcentaje de remoción del plomo y el cobre es rápido hasta los 30 primeros minutos, obteniéndose un eficiencia del 79% para el Pb y un 31% para el Cu. A partir de allí, no hubo una diferencia significativa entre los datos obtenidos durante los 60 y 120 minutos, observándose un descenso en el porcentaje de aproximadamente un 7% para el Pb y un 3% para el Cu. Una investigación relacionada con el estudio del tiempo de contacto, es la que da a conocer Merrikhpour & Jalali (2013), en donde el plomo mostró la misma tendencia, al ser removido en aproximadamente el 100% dentro de los primeros 40 minutos.

El incremento en la eficiencia de eliminación de iones metálicos con respecto al tiempo, puede atribuirse a la disponibilidad de sitios para los cationes y una gran fuerza motriz de adsorción al comienzo del proceso. Sin embargo, después del período inicial, la adsorción más lenta se puede atribuir a la

difusión más lenta de los cationes en los poros interiores de la zeolita, ocupando posteriormente las posiciones intercambiables dentro del marco cristalino (Shavandi et al., 2012).

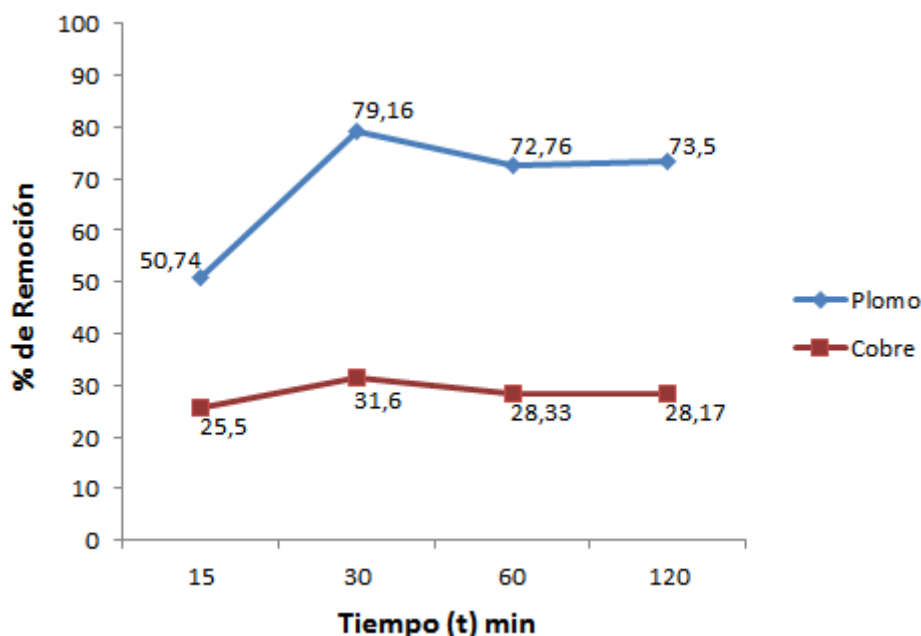


Figura 23: Porcentaje de remoción en la adsorción de plomo y cobre ante el efecto del tiempo de contacto. ($\text{pH}_{\text{Pb}} = 4$, $\text{pH}_{\text{Cu}} = 5,5$; $v = 150\text{rpm}$; $s = 0,5\text{g}$; $V = 100\text{mL}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{Ci}: 50\text{mg/L [Pb]}$, 100mg/L [Cu] ; $\varnothing = 149\mu\text{m}$).

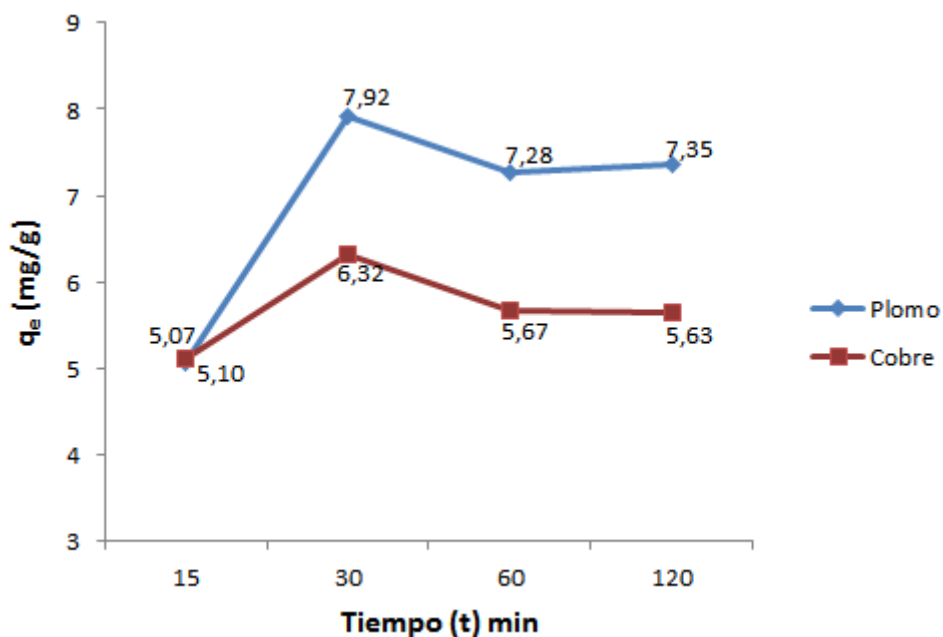


Figura 24: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en el estudio del efecto del tiempo de contacto. ($\text{pH}_{\text{Pb}} = 4$, $\text{pH}_{\text{Cu}} = 5,5$; $v = 150\text{rpm}$; $s = 0,5\text{g}$; $V = 100\text{mL}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{Ci}: 50\text{mg/L [Pb]}$, 100mg/L [Cu] ; $\varnothing = 149\mu\text{m}$).

El mismo comportamiento, con respecto a la capacidad de adsorción, se representa en la figura 24. Allí se indica que inicialmente la cantidad de iones adsorbidos aumentó rápidamente hasta los primeros 30 minutos, alcanzando cantidades de 7,92mg/g para el plomo y 6,32mg/g para el cobre. Después de los 30 minutos, la capacidad de adsorción disminuyó, lo cual puede atribuirse a la disminución en el número de sitios de adsorción por una posible formación de una monocapa de los iones de plomo y cobre en la superficie externa, así como a la concentración los mismos. (P. C. Mishra & Patel, 2009).

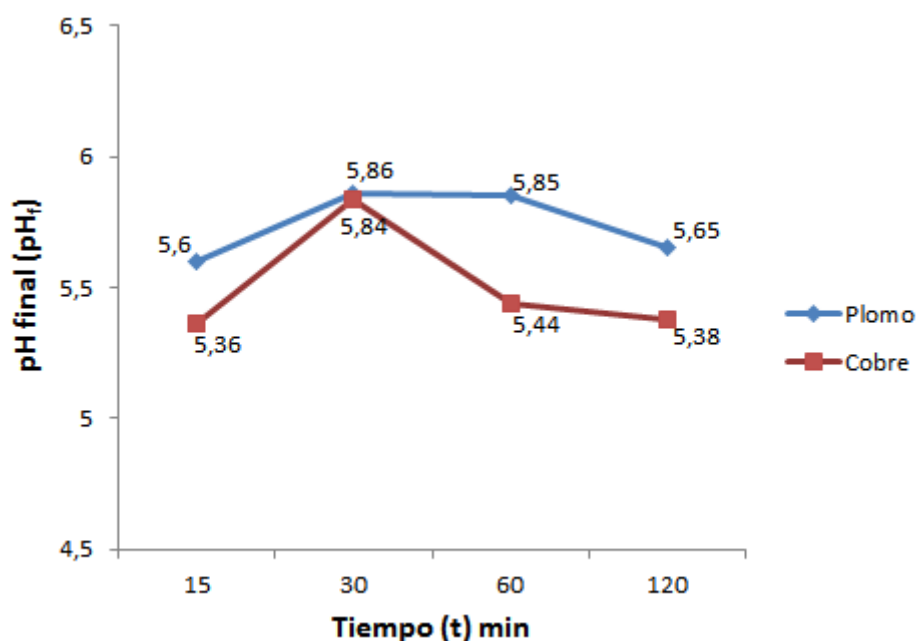


Figura 25: Comportamiento del pH final en la adsorción de plomo y cobre en el estudio del tiempo de contacto. ($pH_{i\text{ Pb}} = 4$, $pH_{i\text{ Cu}} = 5,5$; $v=150\text{rpm}$; $s= 0,5\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=25^\circ\text{C}$; $C_i: 50\text{mg/L [Pb]}$, 100mg/L [Cu] ; $\varnothing=149\mu\text{m}$).

La figura 25 muestra los cambios en los valores de pH final con respecto al tiempo de agitación. De acuerdo con lo graficado, cuando el tiempo de agitación para ambos metales aumentó de 15 a 30 minutos, el pH final también se incrementó hasta un valor aproximado de 5,8. A partir de ese tiempo de equilibrio, los valores de pH final descendieron levemente conforme aumentaba el tiempo de remoción.

4.3.2.6 Prueba adsorción combinada Pb-Cu

La selectividad de la zeolita para los cationes metálicos plomo y cobre fue probada mediante una prueba combinada. Las concentraciones iniciales de Cu

y Pb fueron de 100mg/L y como muestra en la figura 26, hubo mayor preferencia de adsorción hacia el plomo con un porcentaje de eliminación de cerca el 95%. Sin embargo, aunque en una menor proporción, el cobre obtuvo una alta eliminación y alcanzó una eficiencia del 76% de remoción. Estos resultados de efectividad fueron comparados con los obtenidos sobre la capacidad de adsorción (figura 27), en donde se corroboró la preferencia de la zeolita por el plomo que obtuvo un valor de 9,49mg/g de zeolita, ante una cantidad de 7,63mg/g en el caso del cobre. El pH final luego del proceso alcanzó un valor de 5,8.

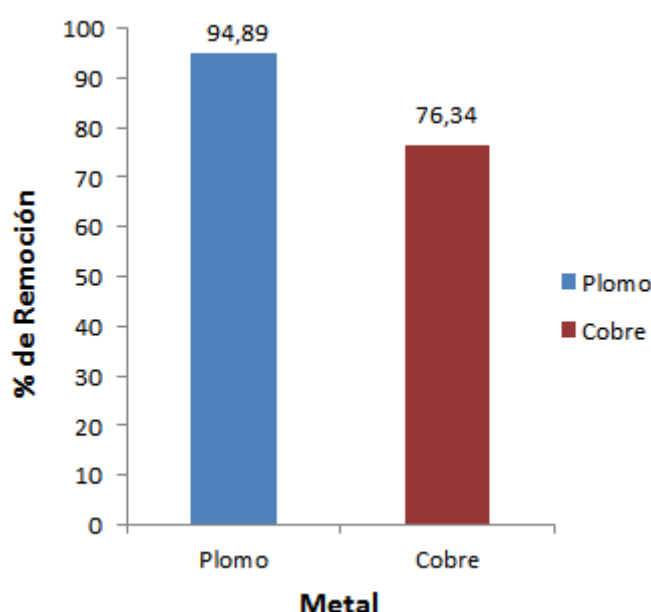


Figura 26: Eficiencia en la adsorción de los metales pesados Pb y Cu en un sistema bicomponente. (pH_i 5; $v=150\text{rpm}$; $s=1\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=25^\circ\text{C}$; C_i : 100mg/L [Pb], 100mg/L [Cu]; $\varnothing=149\mu\text{m}$; $t=60\text{min}$).

El orden de selectividad podría ser el resultado de algunos factores implicados en el proceso de intercambio iónico, como por ejemplo, la estructura del marco de la zeolita o las dimensiones del canal formado por las unidades tetraédricas que componen el mineral, las cuales deben ser suficientemente grandes para permitir el paso de un ion metálico hidratado. (Ouki & Kavannagh, 1999). Se sabe que el plomo tiene una mayor afinidad por el intercambio iónico para la mayoría de las zeolitas, mientras que otros iones metálicos muestran un orden variable dependiendo del tipo de zeolita (Morali, 2006; Wang & Peng 2010).

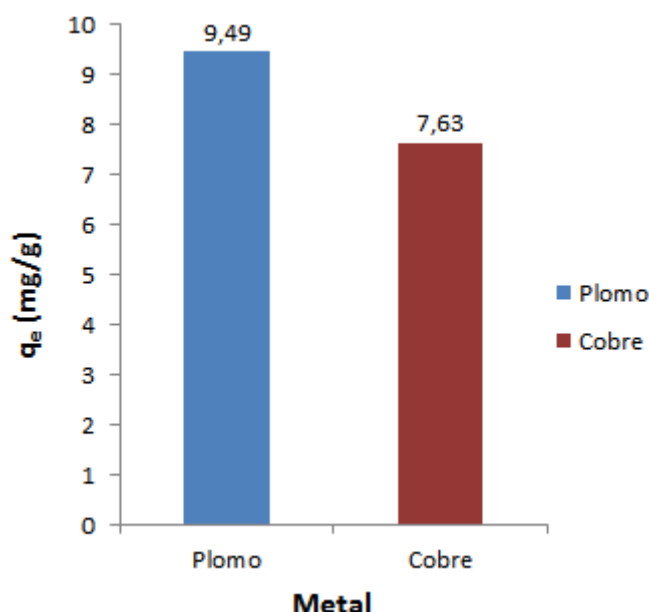


Figura 27: Cantidad de iones metálicos adsorbidos (q_e) en un sistema bicomponente de Pb y Cu. (pH_i 5; v=150rpm; s= 1g; V=100mL; T=25°C; Ci: 100mg/L [Pb], 100mg/L [Cu]; Ø=149µm; t= 60min).

En el intercambio iónico en zeolitas naturales, la selectividad se puede definir de dos maneras. La primera es la preferencia que exhibe la zeolita hacia uno de los cationes en solución con respecto a otro catión que se libera de la zeolita a la solución. El otro enfoque es considerar la preferencia que tiene una zeolita hacia un catión en solución con respecto a otro catión en solución. En ambas formas se evalúa la selectividad a partir del factor de separación. Se puede calcular una manera muy simple de estimar la selectividad de la zeolita hacia Pb^{2+} con respecto a Cu^{2+} por medio de la siguiente ecuación:

$$Selectividad = \frac{q_e Pb}{q_e Cu}$$

En esta ecuación, la selectividad es la relación de las capacidades de intercambio máximas de la zeolita para los iones respectivos. Si el plomo se intercambiaba más preferiblemente que el cobre, entonces la relación sería mayor que 1 (Berber-Mendoza, Leyva-Ramos, Alonso-Davila, Mendoza-Barron, & Díaz-Flores, 2006). Reemplazando los valores de los resultados de q_e anteriores tenemos:

$$Selectividad = \frac{9,49}{7,63} = 1,24$$

Por lo cual se obtuvo la siguiente orden de selectividad: $Pb^{2+} > Cu^{2+}$.



Se sabe que la zeolita natural prefiere la captación de iones con un radio inferior de iones hidratados tales como el plomo y esta capacidad se caracteriza por una alta selectividad del intercambio iónico. La clinoptilolita muestra menor selectividad para el zinc, el cobre y el cromo que tienen mayor radio hidratado, así como una mayor energía de hidratación (M Trgo, Perić, & Medvidović, 2006).

4.3.2.7 Prueba de adsorción con el efluente

La prueba con el efluente real de refinación se llevó a cabo evaluando tres diferentes concentraciones (100, 200 y 400mg/L) para cada metal. Los metales objeto de este estudio generalmente están presentes en el agua resultante de refinación en concentraciones que fluctúan los 8000mg/L para el cobre y 600mg/L para el plomo, dependiendo del mineral aurífero tratado. Al tomar alícuotas del efluente para obtener las concentraciones iniciales de 100, 200 y 400mg/L, en el caso del plomo, se tomó una mayor cantidad de mililitros para el aforo correspondiente a 100mL, por ende la concentración de Cu en esas alícuotas será mayor (columna B en la tabla 14). No así, en el caso del cobre, para la preparación de sus concentraciones correspondientes, las alícuotas tomadas eran de menor cantidad de mL, por ende una menor concentración de plomo estaba presente en las mismas (columna D en la tabla 14).

Las concentraciones de cobre y plomo determinadas en el efluente para esta prueba de adsorción fueron de 8150mg/L y 619mg/L respectivamente. En la tabla 14 están los datos de las concentraciones iniciales preparadas a partir del efluente para el plomo y cobre, con sus concentraciones referenciales de cobre y plomo respectivamente.

Tabla 14: Datos de concentraciones iniciales de plomo y cobre para el ensayo de adsorción con el efluente.

A	B	C	D
<i>C_i Plomo (mg/L)</i>	<i>C_i referencial Cu (mg/L)</i>	<i>C_i Cobre (mg/L)</i>	<i>C_i referencial Pb (mg/L)</i>
100	1316	100	7,62
200	2632	200	15,17
400	5264	400	30,34

Tanto las soluciones de plomo como las de cobre, fueron ajustadas a un pH de 5. Al ajustar el pH en la solución correspondiente a una concentración de 400mg/L de plomo, se notó una transformación en la coloración por lo que se planteó una posible precipitación, lo cual se comprobó al momento de filtrar la solución luego del ensayo, en donde se pudo observar una coloración menos azulada de la solución tratada (recipiente 3Pb, figura 28 “A”) y una coloración verdosa en el papel filtro (figura 28 “B”).

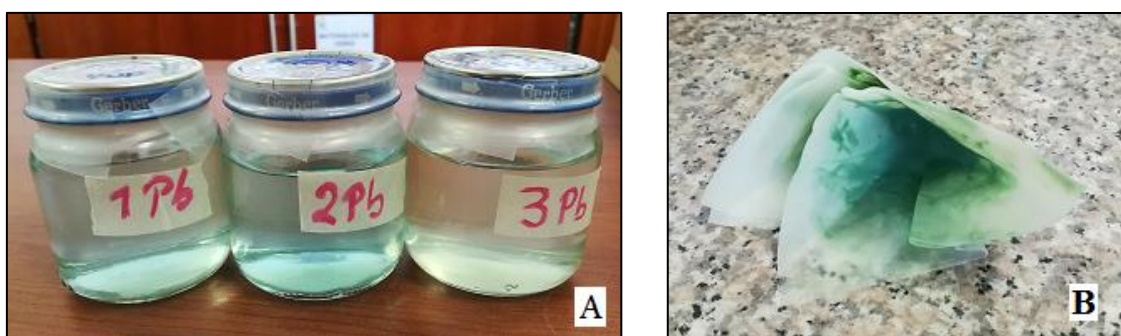


Figura 28: Cambio de coloración, recipiente 3Pb por posible precipitación de cobre y plomo (A) y papel filtro que evidencia posible precipitación de cobre (B).

Este fenómeno puede explicarse por la teoría del producto de solubilidad. El equilibrio que se establece en una disolución saturada depende del producto de solubilidad. Si este equilibrio se modifica al disminuir la concentración de iones metálicos, se disolverá más sólido hasta recuperar el equilibrio, pero al aumentar las concentraciones iónicas, precipitará la parte disuelta hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. El equilibrio de solubilidad del hidróxido de cobre (II) en agua es: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$. La solución preparada para obtener una concentración de plomo de 400mg/L, presentó un pH cercano a cero y una mayor concentración de iones de cobre. Al momento de añadir hidróxido de sodio a la disolución para ajustar el pH a 5, se añadió a la disolución mayor cantidad de iones OH^- , incrementándose su concentración y provocando que el equilibrio se desplace hacia la izquierda y formando un compuesto poco soluble. Esto quiere decir que el ion Cu^{2+} tenderá a precipitar como hidróxido al encontrarse en una solución con abundancia de iones OH^- (Garritz, Gasque, & Martinez, 2005; Cuppett, Duncan, & Dietrich, 2006)

En la figura 29 se presentan los resultados en la efectividad de adsorción del plomo y cobre según sus concentraciones iniciales. Las efectividades altas de remoción (94% para el Pb y 95% para el Cu) a una concentración inicial de 400 y 5264mg/L tanto para el plomo y cobre respectivamente, pueden deberse a la precipitación de los metales al ajustar el pH, como se explicó anteriormente. No obstante, como se puede observar, la zeolita tiene mayor afinidad por el plomo durante el intercambio iónico, alcanzando porcentajes de adsorción sobre el 80%, incluso en un medio acuoso con mayor cantidad de iones Cu^{2+} . El cobre en concentraciones altas tuvo también un buen porcentaje de adsorción, alcanzando el 54% a una concentración inicial de más de 2000mg/L.

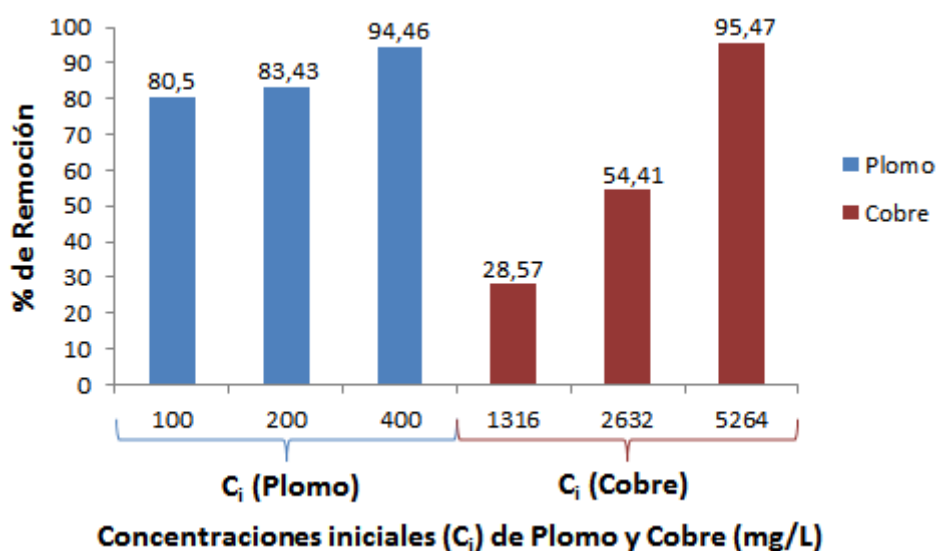


Figura 29: Comparación en la efectividad de remoción de iones de Pb y Cu. Concentraciones iniciales de plomo: 100, 200 y 400mg/L. Condiciones: pH_i 5; $v=150\text{rpm}$; $s=4\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\varnothing=74\mu\text{m}$; $t=30\text{min}$.

Lo representado en la figura 30 muestra el efecto competitivo en la remoción de iones de plomo y cobre. Como era de esperarse, a muy bajas concentraciones de plomo hubo mayor adsorción de este metal, cuya efectividad supera el 93%. El cobre al presentarse en concentraciones relativamente más bajas, mostró un buen porcentaje de adsorción (81%) a una concentración inicial de 100mg/L. Para una concentración de 200mg/L la efectividad decreció considerablemente (17%), presentándose después un incremento a 39% a una concentración de 400mg/L.

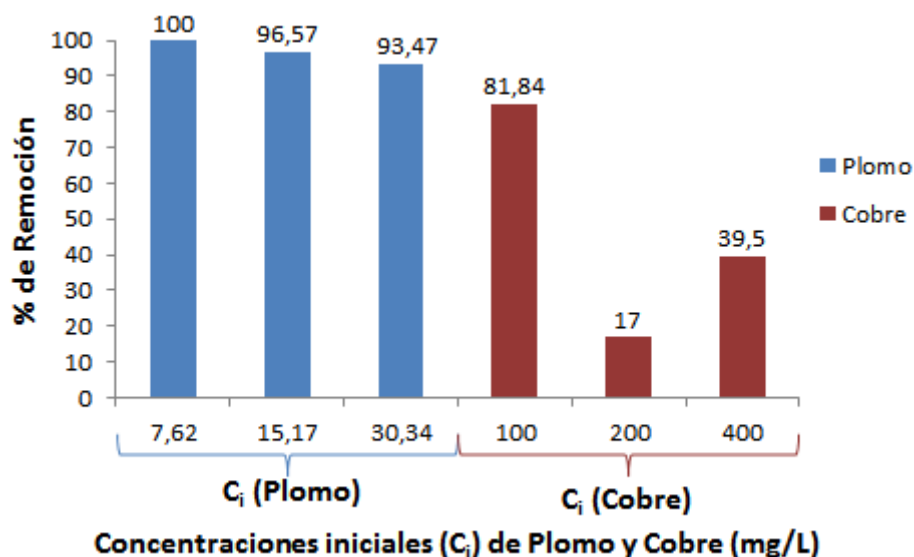


Figura 30: Comparación en la efectividad de remoción de iones de Pb y Cu. Concentraciones iniciales de cobre: 100, 200 y 400mg/L. Condiciones: pH_i 5; $v=150rpm$; $s=4g$; $V=100mL$; $T=25^{\circ}C$; $\varnothing=74\mu m$; $t=30min$.

Se puede concluir que la zeolita es más selectiva para el Pb^{2+} y el mismo comportamiento de adsorción se pudo observar en el resto de experimentos de componente individual. El cobre demostró de igual manera una buena capacidad para interactuar con los sitios activos de la zeolita. Este mineral natural adsorbe preferentemente los iones H^+ que los iones metálicos, por lo tanto en condiciones más ácidas se adsorben más iones H^+ de la solución. A valores de pH más altos la presencia de iones H^+ es menor, permitiendo que los iones de metal pesado sean adsorbidos en la solución. Por lo que se puede decir que la eficiencia de la adsorción del metal depende de los niveles de pH, considerando también que la adsorción se relaciona con la naturaleza del catión y con la facilidad de acceso a los sitios activos del adsorbente (Motsi et al., 2009; Merrikhpour & Jalali, 2013).

4.4 ENSAYO TOXICOLÓGICO CON *LACTUCA SATIVA* Y *ALLIUM CEPA*

4.4.1 Viabilidad de las semillas de lechuga y cebolla

Transcurrido el tiempo de exposición de las semillas bajo la metodología propuesta, se determinó el número de semillas germinadas y se registraron las medidas de las raíces e hipocotilos de las plántulas (figura 31), para posteriormente obtener los resultados del porcentaje de germinación (%G) y el

coeficiente de variación (CV), como se muestra en la tabla 15. Para un total de 60 semillas utilizadas en cada prueba con ambas especies, se verificó un total de 56 y 59 semillas germinadas tanto de cebolla como de lechuga respectivamente. El porcentaje de germinación fue mayor al 90% y el coeficiente de variación fue menor al 30% para ambas semillas.

Tabla 15: Porcentajes de germinación y coeficientes de variación para las semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa* en el ensayo de viabilidad.

Sustancia de imbibición	Especie	%G	PER	PEH	σR	σH	CV(R) (%)	CV(H) (%)
Agua destilada	Lechuga	98,33	26,78	25,36	6,62	5,12	24,71	20,19
	Cebolla	93,33	11,55	13,37	3,44	3,08	29,80	23,03

Legenda: %G= porcentaje de germinación; PER= promedio elongación radícula; PEH= promedio elongación hipocotilo; σR = desviación estándar radícula; σH = desviación estándar hipocotilo; CV(R)= coeficiente de variación radícula; CV(H)= coeficiente de variación hipocotilo.

Fuente: autor.



Figura 31: Ensayo de viabilidad de semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa*.

4.4.2 Ensayo de toxicidad con *Lactuca sativa* y *Allium cepa*

Se analizaron los resultados obtenidos en el ensayo de toxicidad aguda luego de 120h de exposición de las semillas de lechuga y cebolla. Luego del conteo de las semillas germinadas, se obtuvo el porcentaje de germinación y el de inhibición respectivo para cada especie. Los datos de porcentaje de germinación (%G) y coeficiente de variación (CV) resultantes en los controles negativos, fueron comprobados de manera que cumplan con las condiciones planteadas, tanto en el ensayo con el efluente como con el tóxico de referencia (control positivo) (Tabla 16).

Tabla 16: Resultados del porcentaje de germinación y coeficiente de variación para los controles negativos de los ensayos de toxicidad con el efluente y con el tóxico de referencia.

Sustancia de imbibición	Especie	Ensayo	%G	PER	PEH	σR	σH	CV(R) (%)	CV(H) (%)
Agua destilada	<i>Lactuca sativa</i>	Efluente	100	32,60	31,38	9,33	4,71	28,63	15,02
		Zn (II)	100	31,80	27,95	9,48	6,01	29,83	21,49
	<i>Allium cepa</i>	Efluente	93,33	14,84	15,00	4,46	4,23	30,08	28,23
		Zn (II)	91,67	16,29	16,58	4,81	4,89	29,55	29,49

Legenda: %G= porcentaje de germinación; PER= promedio elongación radícula; PEH= promedio elongación hipocotilo; σR = desviación estándar radícula; σH = desviación estándar hipocotilo; CV(R)= coeficiente de variación radícula; CV(H)= coeficiente de variación hipocotilo.

Fuente: autor.

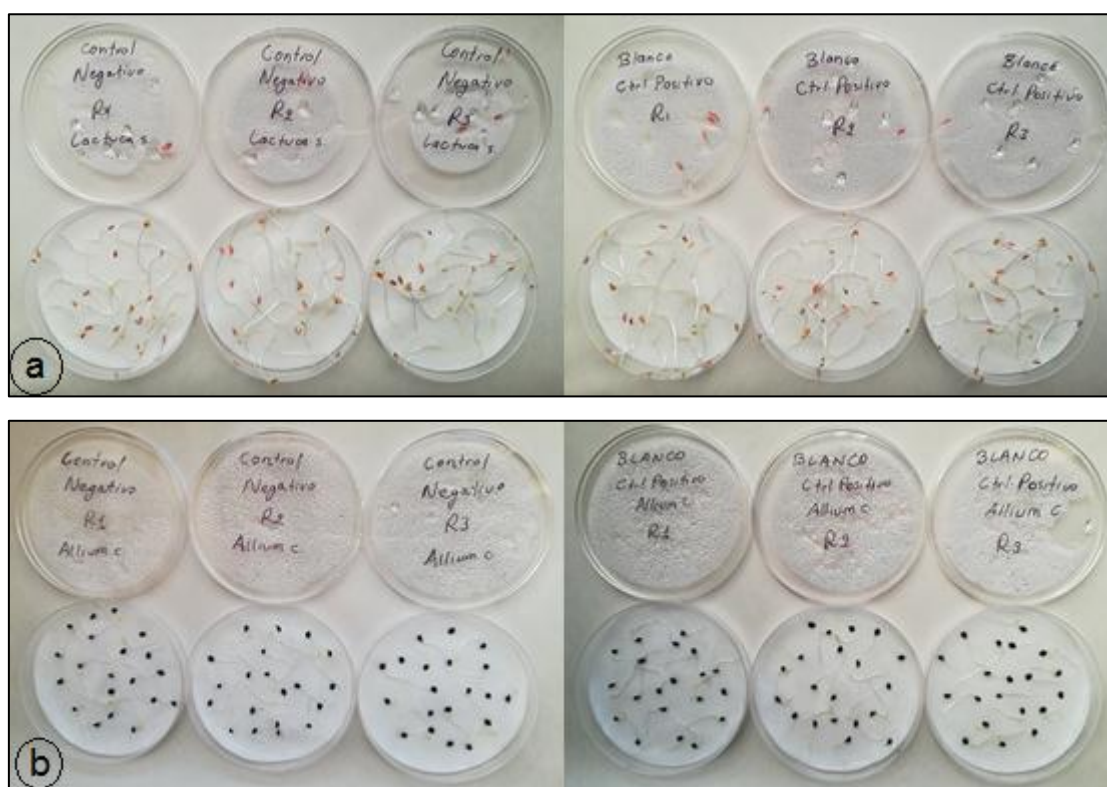


Figura 32: Controles negativos de las semillas *Lactuca sativa* (a) y *Allium cepa* (b), de los ensayos de toxicidad aguda realizados con el efluente y con el tóxico de referencia.

4.4.2.1 Efecto en la germinación

Los resultados del efecto en la germinación de *Lactuca sativa* y *Allium cepa*, expuestas al efluente y al control positivo (Zn^{2+}), se dan a conocer en las tablas 17, 18, 19 y 20. Como se observa en la tabla 17 para el caso de la lechuga, las semillas expuestas al efluente tuvieron una disminución gradual en su

germinación que fue desde el 100% en la concentración C1, hasta un 86,67% en la concentración C4. El número de especies inhibidas fue aumentado hasta la concentración C5 que provocó el 100% de inhibición. La concentración del efluente que produjo el 50% de mortalidad o inhibición en la germinación de las semillas de lechuga, con respecto al control negativo, fue de 458mg/L y está representada en la figura 33. La clasificación de toxicidad, de acuerdo al porcentaje de germinación, determinó “no tóxicas” a las concentraciones C1, C2 y C3; “tóxica” a la concentración C4; y “muy tóxica” a la concentración C5.

Tabla 17: Porcentajes de germinación de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones de efluente de refinación.

Concentración (mg/L)	TSE	Semillas germinadas			TSG	%G	%IG	Clasificación
		R1	R2	R3				
Control Negativo	60	20	20	20	60	100	-	-
(C1) 9	60	20	20	20	60	100	0	NT
(C2) 28	60	20	19	20	59	98,33	1,67	NT
(C3) 94	60	20	19	18	57	95,00	5,00	NT
(C4) 282	60	17	17	18	52	86,67	13,33	T
(C5) 940	60	0	0	0	0	0	100	MT

Leyenda: TSE= total semillas expuestas; TSG= total semillas germinadas; %G= porcentaje de germinación; %IG= porcentaje inhibición en la germinación; NT= no tóxico; T= tóxico; MT= muy tóxico; R= réplica.

Fuente: autor.

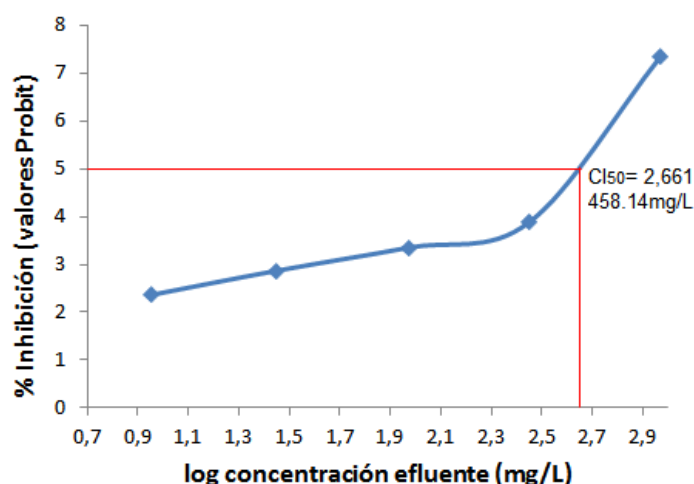


Figura 33: Porcentaje de inhibición en la germinación de las semillas de lechuga, ante la exposición a diferentes concentraciones del efluente.

En lo que respecta al tóxico de referencia, las semillas de lechuga no mostraron gran variabilidad, alcanzaron el 100% de germinación en control negativo y en el resto de concentraciones de prueba, excepto en la concentración C5, que generó una germinación del 98,33%. Todas las



concentraciones se clasificaron “no tóxicas” y no existió concentración que provocara el 50% de inhibición en la germinación de las especies (tabla 18).

Tabla 18: Porcentajes de germinación de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones de Zn^{2+} .

Concentración (mg/L)	TSE	Semillas germinadas			TSG	%G	%IG	Clasificación
		R1	R2	R3				
Control Negativo	60	20	20	20	60	100	-	
(C1) 9	60	20	20	20	60	100	0	NT
(C2) 28	60	20	20	20	60	100	0	NT
(C3) 94	60	20	20	20	60	100	0	NT
(C4) 282	60	20	20	20	60	100	0	NT
(C5) 940	60	20	20	19	59	98,33	1,67	NT

Leyenda: TSE= total semillas expuestas; TSG= total semillas germinadas; %G= porcentaje de germinación; %IG= porcentaje inhibición en la germinación; NT= no tóxico; T= tóxico; MT= muy tóxico; R= réplica.

Fuente: autor.

En la tabla 19 se exponen los resultados de la evaluación en la germinación de las semillas de cebolla. En comparación con las semillas de lechuga, se presentaron más especies inhibidas en su crecimiento con respecto al control negativo cuya germinación fue del 93,33%. Para las concentraciones C1, C2 y C3 la germinación de las semillas fue superior al 87%, no obstante, para una concentración del efluente de 282mg/L, el crecimiento alcanzó un 28,57% y para 940mg/L, no se produjo germinación de las semillas. Las especies de *Allium cepa* demostraron tener mayor sensibilidad al efluente con respecto a las semillas de lechuga, pues se determinó una concentración media inhibitoria (CI_{50}) de 199mg/L con respecto al control negativo (figura 34).

Tabla 19: Porcentajes de germinación de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones de efluente de refinación.

Concentración (mg/L)	TSE	Semillas germinadas			TSG	%G	%IG	Clasificación
		R1	R2	R3				
Control	60	19	20	17	56	93,33	-	-
(C1) 9	60	18	17	19	54	96,43	3,57	NT
(C2) 28	60	16	19	17	52	92,86	7,14	NT
(C3) 94	60	15	16	18	49	87,50	12,5	T
(C4) 282	60	6	6	4	16	28,57	71,43	MT
(C5) 940	60	0	0	0	0	0	100	MT

Leyenda: TSE= total semillas expuestas; TSG= total semillas germinadas; %G= porcentaje de germinación; %IG= porcentaje inhibición en la germinación; NT= no tóxico; T= tóxico; MT= muy tóxico; R= réplica.

Fuente: autor.

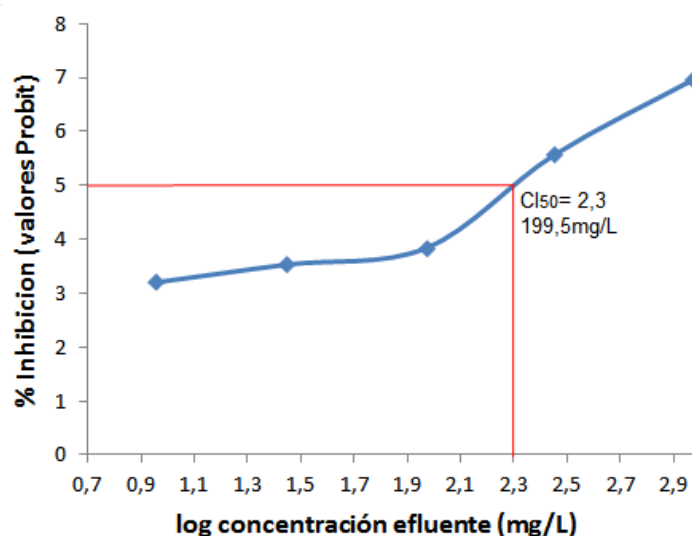


Figura 34: Porcentaje de inhibición en la germinación de las semillas de cebolla, ante la exposición a diferentes concentraciones del efluente.

Este mismo resultado de sensibilidad pudo ser comprobado por Cáceda & Valera (2007), en su análisis de germinación y desarrollo radicular de la cebolla ante metales como plomo y cromo. La clasificación de toxicidad, según los porcentajes de germinación, determinaron “no tóxicas” a las concentraciones C1 y C2; “tóxica” a la concentración C3 y “muy tóxicas” a las concentraciones C4 y C5.

Las especies de cebolla expuestas al tóxico de referencia, mostraron una similitud en su germinación. En el grupo control las semillas se desarrollaron en un 91,97%. Para las concentraciones de prueba, el porcentaje de germinación varió entre el 85 y 92%, no se presentó un porcentaje de inhibición mayor al 50% (tabla 20).

Los resultados demuestran una tasa alta de germinación con semillas de lechuga y cebolla como se indica en la figura 35, lo que permite establecer un criterio importante de una buena prueba de fitotoxicidad, pues cuanto mayor es el porcentaje de germinación en el control negativo, menor es la incertidumbre de los resultados en la prueba (W. Wang & Keturi, 1990).

Tabla 20: Porcentajes de germinación de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones de Zn^{2+} .

Concentración (mg/L)	TSE	Semillas germinadas			TSG	%G	%IG	Clasificación
		R1	R2	R3				
Control Negativo	60	18	18	19	55	91,97	-	-
(C1) 9	60	15	17	18	50	90,90	9,10	NT
(C2) 28	60	15	17	16	48	87,27	12,73	T
(C3) 94	60	14	19	18	51	92,72	7,28	NT
(C4) 282	60	18	12	20	50	90,90	9,10	NT
(C5) 940	60	15	13	19	47	85,45	14,55	T

Legenda: TSE= total semillas expuestas; TSG= total semillas germinadas; %G= porcentaje de germinación; %IG= porcentaje inhibición en la germinación; NT= no tóxico; T= tóxico; MT= muy tóxico; R= réplica.

Fuente: autor.

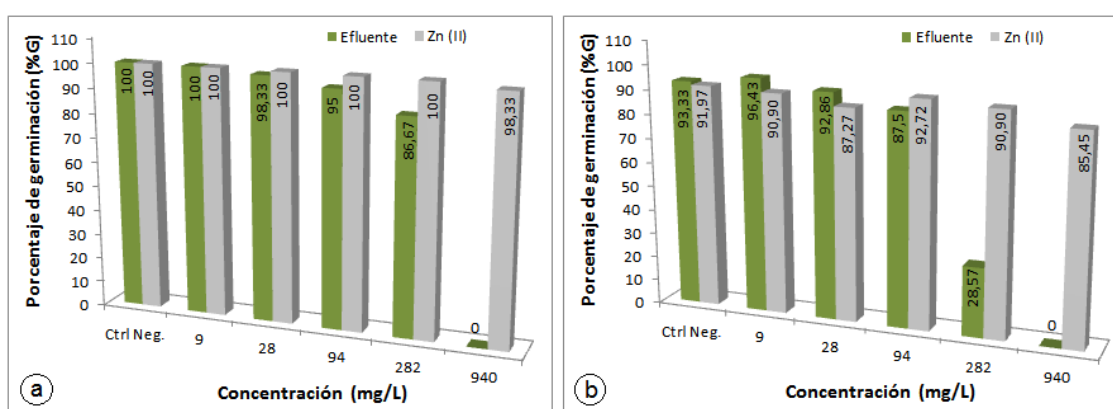


Figura 35: Porcentaje de germinación de las semillas de lechuga (a) y las semillas de cebolla (b), ante la exposición a diferentes concentraciones del efluente y del tóxico de referencia (Zn^{2+}).

La germinación en este ensayo, con las muestras del efluente y del tóxico de referencia, no ha tenido mayor modificación, ya que existió una variación gradual desde la concentración C1 a la C4 en donde las semillas alcanzaron una germinación del 85% o más y cumplieron con lo garantizado en el producto (90% para lechuga y 85% para cebolla). La concentración de 940mg/L del efluente resultó ser la más tóxica, puesto que no produjo germinación en ambas especies.

Resultados de germinación idénticos se han obtenido en diversos estudios con *Lactuca sativa* en donde se ha evaluado el efecto de metales pesados u otras sustancias ambientales tóxicas. Por ejemplo, González Pérez et al. (2012) presentaron valores de germinación muy similares a los de este estudio para las semillas de lechuga expuestas a una mezcla compleja ambiental (de 85 a



91.7%). W. Wang & Keturi (1990) obtuvieron un porcentaje de germinación entre el 96 y 99% en sus semillas expuestas a muestras de efluente de grabado metálico. Por su parte, García Alvear & Abad Terán (2015), en una prueba ecotoxicológica para la evaluación de material particulado sedimentable, hallaron porcentajes de germinación del 95 y 100%. En un bioensayo con extractos de tierra de una minera abandonada, Bagur-González, Estepa-Molina, Martín-Peinado, & Morales-Ruano (2011) determinaron un porcentaje de germinación mayor al 87% para la misma especie. Así también, en una prueba de fitotoxicidad con jales mineros; Camarillo-Ravelo, Barajas-Aceves, & Rodríguez-Vázquez (2015) determinaron un promedio de germinación entre el 85 y el 95%; mientras que Di Salvatore, Carafa, & Carratù (2008), hallaron en sus ensayos un porcentaje de germinación que fue casi constante (>90%) en las cuatro especies que evaluaron ante la presencia de metales pesados.

No se ha encontrado información amplia sobre resultados de germinación con semillas de cebolla en ensayos toxicológicos; no obstante se ha determinado que esta especie resulta tener mayor sensibilidad a metales pesados como lo indican García Alvear & Abad Terán (2015), quienes además encontraron un porcentaje de inhibición promedio del 55% en semillas de cebolla expuestas a estos elementos tóxicos. Dentro de este mismo contexto, Wierzbicka & Obidzińska (1998) en una investigación sobre el efecto del plomo en la germinación de semillas de *Allium cepa*, indicaron que este metal no tuvo un efecto significativo sobre la germinación, lo cual también estaba vinculado a la variedad de la semilla o permeabilidad de la misma. Hubo un retraso estadísticamente significativo, pero la capacidad de germinación generalmente no se vio afectada. Así también identificaron que la cantidad de plomo disponible para las semillas disminuye considerablemente al agregar un pequeño volumen en las cajas Petri, por lo que la elevada concentración de plomo necesaria para generar un efecto inhibitorio sobre la germinación, habría sido engañosa. Por lo tanto concluyeron que lo que afectó en realidad la germinación fue la cantidad absoluta de plomo por unidad de masa de semilla.



Aunque se presentó un alto índice de germinación en las especies ensayadas a concentraciones bajas, se pudo apreciar que a concentraciones más elevadas las plántulas, a pesar de que germinaban, presentaban inhibición en el desarrollo o elongación de la radícula o hipocotilo (2-3mm). Por ende se podría afirmar, al igual que otros autores, que el crecimiento de raíz como punto final de lectura, es más sensible a la toxicidad comparado con la germinación de semillas, lo cual presenta un alto coeficiente de variación (Iannacone & Alvariano, 2005; Di Salvatore et al., 2008), pudiendo concluir que el efecto inhibidor de los metales es más preciso identificarlo mediante el alargamiento de las raíces de las especies evaluadas.

4.4.2.2 Efecto en la elongación de la radícula y del hipocotilo

En comparación con los efectos generados por el efluente en la germinación de *Allium cepa* y *Lactuca sativa*, los resultados con respecto al promedio de elongación de raíz e hipocotilo de las plántulas, permite identificar de mejor manera la toxicidad de los metales pesados presentes en el efluente. En la figura 36 se muestran a las semillas de lechuga y cebolla luego del tiempo de prueba, en donde se puede apreciar los cambios en el desarrollo de las mismas a diferentes concentraciones. El efecto de inhibición en cada concentración aumenta hasta llegar a promedios de radícula muy bajos (de 1 a 3mm). Las semillas de lechuga y cebolla ante las concentraciones C1 y C2 presentaron mayor elongación de raíz e hipocotilo. A partir de la concentración C3, la elongación para estos puntos finales fue disminuyendo. Este mismo comportamiento pudo ser observado en bioensayos realizados por Geremias, Fattorini, Fávere, & Pedrosa (2010) y Geremias, Bortolotto, Wilhelm-Filho, Pedrosa, & de Fávere (2012) utilizando *Allium cepa* como organismo de prueba y en donde afirmaron que el efecto fitotóxico puede estar relacionado con la capacidad de los metales de acumularse e interactuar con sitios específicos de la plántula, en especial los organismos celulares. Estas interacciones desencadenarían en varios efectos fisiológicos, bioquímicos y moleculares que conllevan a la inhibición del crecimiento de las raíces y otras estructuras de las plántulas, aun cuando éstas hayan iniciado su proceso de germinación (González Pérez et al., 2012; Alonso & López, 2015).

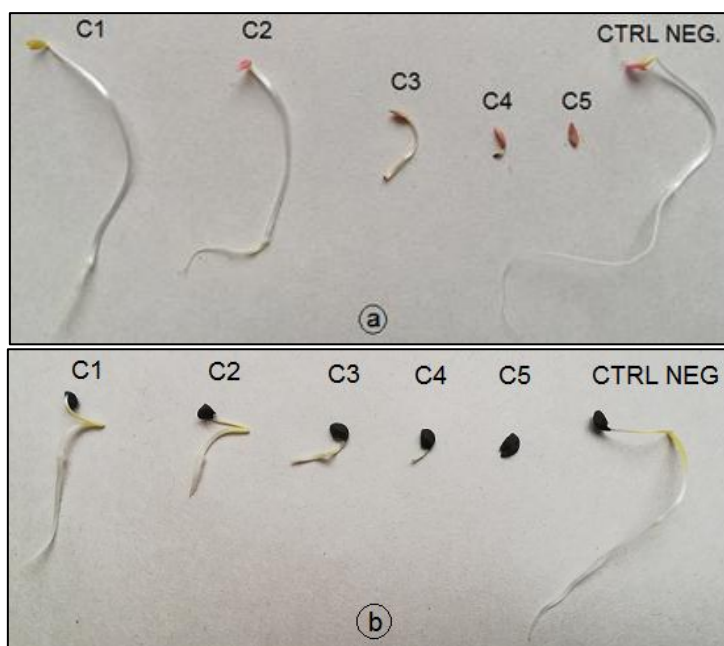


Figura 36: Efecto inhibitorio presentado en las semillas de lechuga (a) y cebolla (b) expuestas a diferentes concentraciones del efluente.

En la figura 37, gráfico (a), se puede analizar las longitudes promedio de la raíz e hipocotilo, para las semillas de lechuga expuestas al efluente. Los valores son muy variables y bajos con respecto al control negativo, presentándose mayor efecto tóxico en la elongación de la raíz a partir de la concentración C1, en comparación con la del hipocotilo que evidenció un mayor valor promedio de elongación. En el gráfico (b), los promedios de elongación de raíz e hipocotilo de las semillas expuestas al tóxico de referencia, también presentan variabilidad de forma gradual pero en comparación con las muestras del efluente se observó mayor elongación promedio de raíz e hipocotilo.

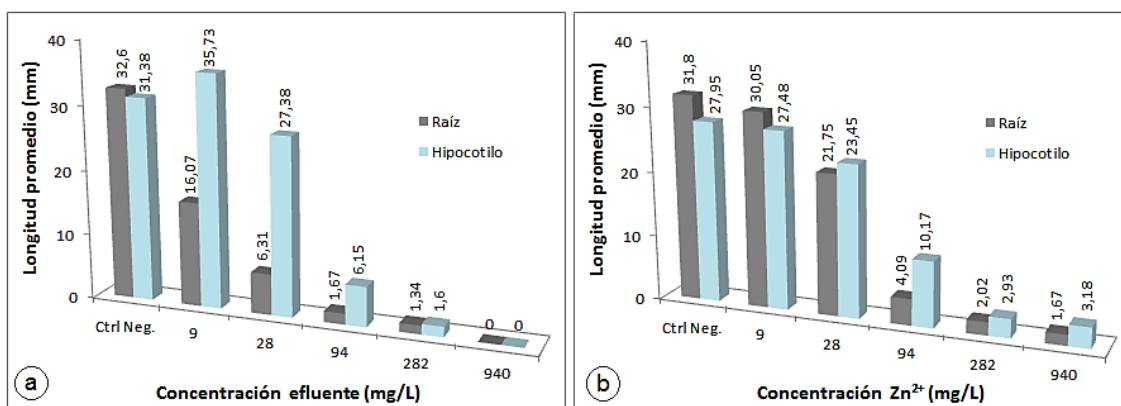


Figura 37: Longitud promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones del efluente de refinación (a) y al tóxico de referencia (b).

En las tablas 21 y 22 constan los resultados de elongación promedio de la raíz e hipocotilo de las especies de lechuga \pm su desviación estándar, tanto para el efluente como para el tóxico de referencia respectivamente. Así también se muestran los porcentajes de estimulación/inhibición de las plántulas con relación al grupo control, observándose claramente un efecto inhibitorio para ambos puntos finales, indicado por el signo negativo de los valores. Hubo un efecto de estimulación para el hipocotilo en las especies expuestas a la concentración C1 del efluente y para la concentración C5 de la misma muestra, hubo inhibición total de la raíz e hipocotilo.

Tabla 21: Resultados de la elongación promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones del efluente. Los valores negativos indican inhibición.

Concentración (mg/L)	Elongación promedio raíz $\pm \sigma$	Elongación promedio hipocotilo $\pm \sigma$	%IR	%IH
Ctrl. Negativo	32,60 \pm 9,33	31,38 \pm 4,71	-	-
(C1) 9	16,07 \pm 5,58	35,73 \pm 7,31	-50,71	13,86*
(C2) 28	6,31 \pm 3,01	27,38 \pm 6,11	-80,64	-12,75
(C3) 94	1,67 \pm 0,71	6,15 \pm 2,91	-94,88	-80,40
(C4) 282	1,34 \pm 0,48	1,6 \pm 0,55	-95,89	-94,90
(C5) 940	0	0	-100	-100

Leyenda: σ : desviación estándar; %IR: porcentaje estimulación/inhibición radícula; %IH: porcentaje estimulación/inhibición hipocotilo; (*)= estimulación.

Fuente: autor.

Tabla 22: Resultados de la elongación promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones de Zn^{2+} .

Concentración (mg/L)	Elongación promedio raíz $\pm \sigma$	Elongación promedio hipocotilo $\pm \sigma$	%IR	%IH
Ctrl. Negativo	31,80 \pm 9,48	27,95 \pm 6,01	-	-
(C1) 9	30,05 \pm 9,40	27,48 \pm 5,22	-5,50	-1,68
(C2) 28	21,75 \pm 7,89	23,45 \pm 6,02	-31,60	-16,10
(C3) 94	4,09 \pm 1,83	10,17 \pm 3,46	-87,14	-63,61
(C4) 282	2,02 \pm 0,93	2,93 \pm 0,84	-93,65	-89,52
(C5) 940	1,67 \pm 0,48	3,18 \pm 0,40	-94,75	-88,62

Leyenda: σ : desviación estándar; %IR: porcentaje estimulación/inhibición radícula; %IH: porcentaje estimulación/inhibición hipocotilo.

Como se puede observar en las tablas anteriores y como se explicó anteriormente, las concentraciones del efluente afectaron de manera significativa a la elongación de la raíz e hipocotilo de las especies, pero el efecto se mostró en mayor magnitud para la raíz. La figura 38 exhibe los resultados de la CI_{50} para cada punto final evaluado.

En el gráfico (a) se revela un efecto inhibitorio en la raíz que se produjo a la concentración evaluada más baja (9mg/L), mientras que para el hipocotilo, como se muestra en el gráfico (b), la CI_{50} fue de 55mg/L.

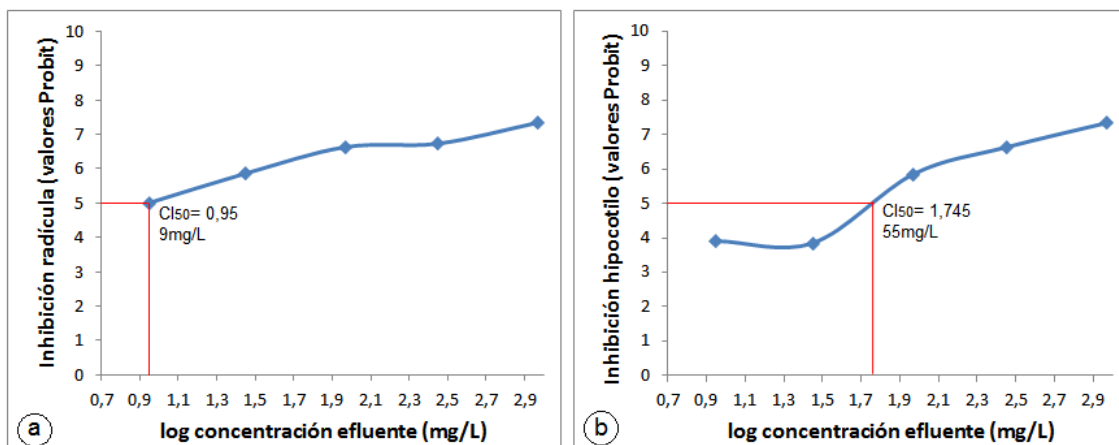


Figura 38: Inhibición de la raíz (a) y del hipocotilo (b) de las semillas de lechuga frente a varias concentraciones del efluente de refinación.

En contraste con los resultados obtenidos para las muestras del efluente, las concentraciones inhibitorias medias para los ambos puntos finales (raíz e hipocotilo) de las especies expuestas a Zn^{2+} fueron de mayor valor, así tenemos, para la raíz la CI_{50} fue de 40,7mg/L y para el hipocotilo fue de 70mg/L (figura 39). Estos resultados confirman que las muestras de efluente resultaron con mayor toxicidad que las muestras de Zn^{2+} .

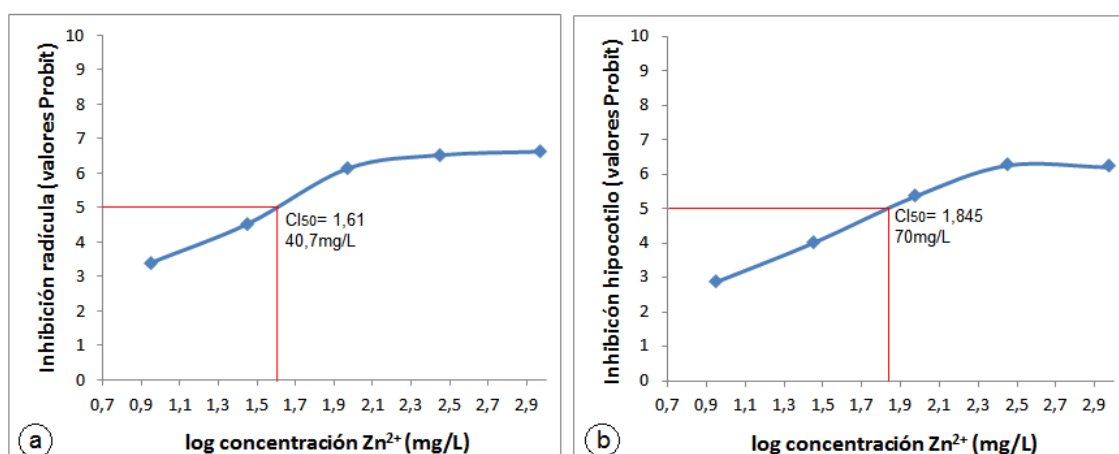


Figura 39: Inhibición de la raíz (a) y del hipocotilo (b) de las semillas de lechuga frente a varias concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}).

Para el caso de las semillas de cebolla, éstas exhibieron mayor inhibición a medida que la concentración aumentaba, efecto que se demostró igualmente para las semillas de lechuga. En el gráfico (a) de la figura 40, se puede ver que la longitud promedio de la raíz e hipocotilo de las plántulas expuestas al efluente, van decreciendo gradualmente hasta una inhibición total en la concentración C5. El promedio en la longitud del hipocotilo para las semillas fue mayor en comparación con las raíces. Un comportamiento similar de las semillas expuestas a varias concentraciones de Zn^{2+} se muestra en el gráfico (b) de la misma figura y en donde los valores de longitud promedio de la raíz e hipocotilo fueron mayores a los presentados por las especies expuestas al efluente, sin embargo, de igual manera es en la raíz en donde se presenta mayor efecto tóxico.

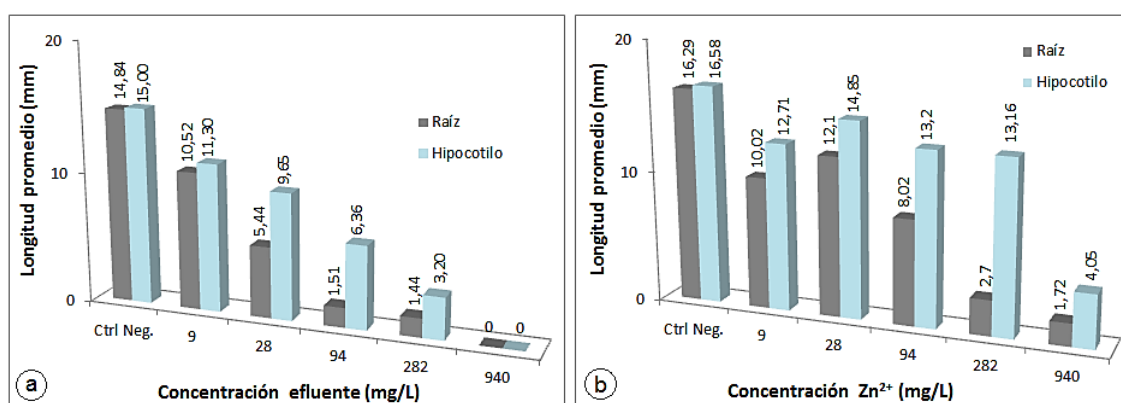


Figura 40: Longitud promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones del efluente de refinación (a) y al tóxico de referencia (b).

Para las especies de cebolla, los resultados alcanzados sobre la elongación promedio de la raíz e hipocotilo, \pm su desviación estándar, se presentan en las tablas 23 y 24, los cuales corresponden a los ensayos con el efluente y con el tóxico de referencia respectivamente. También constan los resultados de los porcentajes de estimulación/inhibición correspondientes a la raíz e hipocotilo de las plántulas, los mismos que indican claramente un efecto inhibitorio para ambos puntos finales (signo negativo de los valores) con respecto al control negativo. Este efecto tóxico se presentó tanto para las muestras con el efluente, como para las del Zn^{2+} .

Tabla 23: Resultados de la elongación promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones del efluente.

Concentración (mg/L)	Elongación promedio raíz $\pm \sigma$	Elongación promedio hipocotilo $\pm \sigma$	%IR	%IH
Ctrl. Negativo	14,84 \pm 4,46	15,00 \pm 4,23	-	-
(C1) 9	10,52 \pm 5,28	11,30 \pm 5,80	-29,11	-24,67
(C2) 28	5,44 \pm 3,13	9,65 \pm 5,23	-63,34	-35,67
(C3) 94	1,51 \pm 0,68	6,36 \pm 2,69	-89,82	-57,60
(C4) 282	1,44 \pm 0,51	3,20 \pm 0,45	-90,30	-78,67
(C5) 940	0	0	-100	-100

Leyenda: σ : desviación estándar; %IR: porcentaje estimulación/inhibición radícula; %IH: porcentaje estimulación/inhibición hipocotilo.

Tabla 24: Resultados de la elongación promedio de la raíz e hipocotilo de las semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones de Zn^{2+} .

Concentración (mg/L)	Elongación promedio raíz $\pm \sigma$	Elongación promedio hipocotilo $\pm \sigma$	%IR	%IH
Ctrl. Negativo	16,29 \pm 4,81	16,58 \pm 4,89	-	-
(C1) 9	10,02 \pm 9,96	12,71 \pm 10,64	-38,49	-23,34
(C2) 28	12,10 \pm 9,78	14,85 \pm 9,95	-25,72	-10,43
(C3) 94	8,02 \pm 6,61	13,20 \pm 9,54	-50,77	-20,39
(C4) 282	2,70 \pm 2,46	13,16 \pm 9,01	-83,43	-20,63
(C5) 940	1,72 \pm 0,62	4,05 \pm 2,13	-89,44	-75,57

Leyenda: σ : desviación estándar; %IR: porcentaje estimulación/inhibición radícula; %IH: porcentaje estimulación/inhibición hipocotilo.

De acuerdo a los datos conseguidos en las tablas anteriores, al parecer las semillas de cebolla, en sus puntos finales analizados, se presentaron menos sensibles ante las muestras del efluente y al Zn^{2+} . En comparación con los resultados de CI_{50} en los ensayos con semillas de lechuga, las concentraciones inhibitorias medias para las especies de cebolla expuestas al efluente y al tóxico de referencia fueron superiores. Para el caso de las plántulas expuestas a las muestras del efluente, se obtuvo una CI_{50} de 18,19mg/L, y 61,66mg/L para la raíz e hipocotilo respectivamente (figura 41).

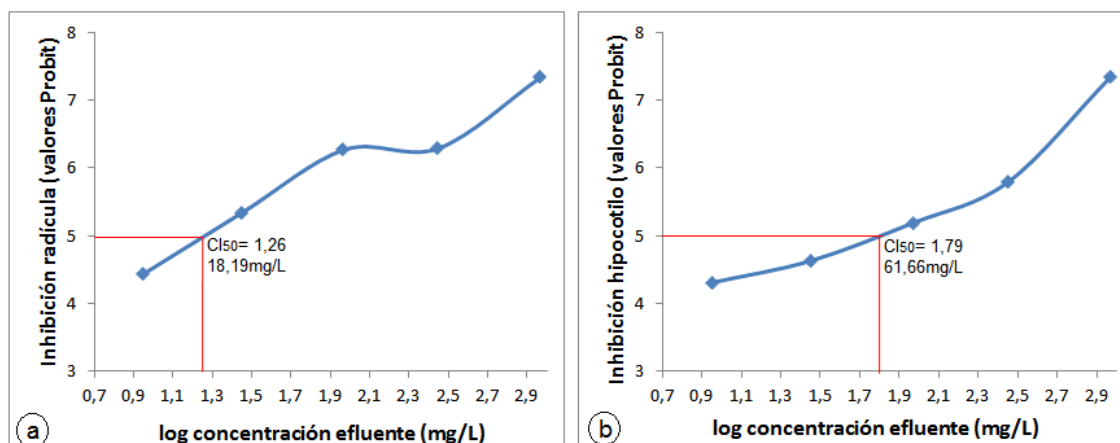


Figura 41: Inhibición de la raíz (a) y del hipocotilo (b) de las semillas de cebolla frente a varias concentraciones del efluente de refinación.

Las concentraciones inhibitorias medias para las semillas expuestas al Zn^{2+} se muestran en la figura 42, en donde se identificaron los siguientes valores de Cl_{50} : 89,12mg/L para la raíz y 562,34mg/L para el hipocotilo.

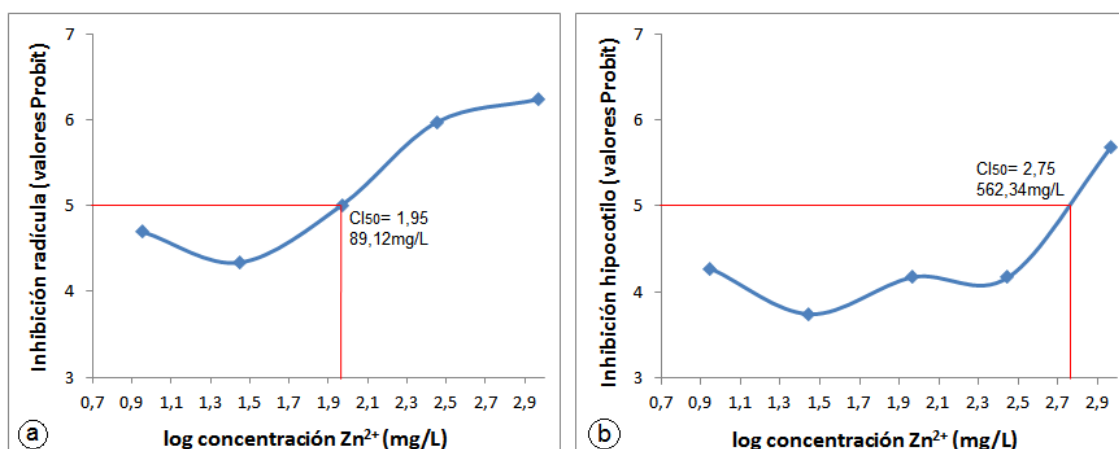


Figura 42: Inhibición de la raíz (a) y del hipocotilo (b) de las semillas de cebolla frente a varias concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}).

Los efectos causados en la raíz e hipocotilo por parte de las muestras evaluadas, pueden ser apreciados de mejor manera mediante una clasificación general en base a las unidades de toxicidad calculadas a partir de las concentraciones Cl_{50} . La tabla 25 presenta una clasificación mucho más amplia de los impactos generados en las especies de *Allium cepa* y *Lactuca sativa*.

Tabla 25: Clasificación de la toxicidad generada por las muestras de efluente y de Zn^{2+} en la raíz e hipocotilo de las plántulas.

Muestra	Especie	Punto final evaluado	Cl_{50} (mg/L)	Unidades de toxicidad	Clasificación
Efluente	<i>Lactuca sativa</i>	Raíz	9	11,11	Muy tóxico
		Hipocotilo	55	1,81	Moderadamente tóxico
	<i>Allium cepa</i>	Raíz	18,19	5,50	Muy tóxico
		Hipocotilo	61,66	1,62	Moderadamente tóxico
Zn^{2+}	<i>Lactuca sativa</i>	Raíz	40,7	2,45	Tóxico
		Hipocotilo	70	1,42	Moderadamente tóxico
	<i>Allium cepa</i>	Raíz	89,12	1,12	Ligeramente tóxico
		Hipocotilo	562,34	0,18	Ligeramente tóxico

Fuente: autor

Los resultados de la tabla 25 indican lo siguiente: el efluente resulta muy tóxico para la elongación de la raíz y moderadamente tóxico para la elongación del hipocotilo, esto es en ambas especies. Por otra parte, el Zn^{2+} resulta ser tóxico y ligeramente tóxico para la raíz de la lechuga y cebolla respectivamente;



mientras que para el hipocotilo la clasificación fue de moderadamente tóxico para la lechuga y ligeramente tóxico para la cebolla.

Como acotación, se presentan los resultados correspondientes a la concentración inhibitoria media (CI_{50}), que señalan que la especie *Lactuca sativa* en la evaluación fitotóxica de la raíz e hipocotilo, presenta mayor sensibilidad ante las muestras del efluente y Zn^{2+} , en comparación con la especie de *Allium cepa*. Un caso similar de sensibilidad se puede verificar en la investigación de González Pérez et al. (2012).

Las concentraciones C3, C4 y C5 del efluente y del tóxico Zn^{2+} , se consideraron entre una toxicidad alta y muy alta, según una clasificación planteada por Bagur-González et al. (2011), ya que produjo mayor efecto inhibitorio en la raíz e hipocotilo de ambas especies. Según los valores comparativos de CI_{50} conseguidos para ambos organismos de prueba en la presente investigación, se pudo determinar que las semillas de lechuga expuestas al efluente y al Zn^{2+} mostraron mayor sensibilidad en la elongación de raíz. Este mismo efecto de sensibilidad pudo ser comprobado en el trabajo de Di Salvatore et al. (2008), quienes identificaron a la lechuga como una de las especies con mayor sensibilidad ante la toxicidad del Cu, Pb, Cd y Ni en comparación con otras especies evaluadas como brócoli, tomate y rábano. Sin embargo, Iannacone & Alvarino (2005), en un ensayo toxicológico para evaluar el efecto del Cr, Hg y Pb en cuatro especies como cebolla, betarraga, arroz y rabanito, determinaron que las semillas de cebolla eran más sensibles al Pb en su crecimiento o desarrollo radicular. Lo mismo pudieron establecer Arambašić et al. (1995) al observar una mayor sensibilidad de *Allium cepa* con respecto a *Lepidium sativum* al evaluar el efecto agudo del Cu, Zn y Pb en la elongación de la raíz.

En general, se puede concluir que el aumento en la concentración del efluente en el medio de germinación de las especies evaluadas, conduce a una inhibición en el crecimiento de la raíz e hipocotilo. Esto se ha demostrado en investigaciones con pruebas toxicológicas, como por ejemplo el estudio de Geremias et al. (2010), en donde se presentó un efecto inhibitorio en la raíz



que iba desde el 60 hasta del 95% en las especies de cebolla evaluadas ante distintas concentraciones de cobre. García Alvear & Abad Terán (2015) por su parte, al evaluar material particulado sedimentable con presencia de metales pesados, obtuvieron resultados de inhibición para la raíz e hipocotilo de la lechuga del 46,82% y 29,15% respectivamente, mientras que para la cebolla la inhibición fue del 38,47% para la raíz y 100% para el hipocotilo.

4.4.2.3 Otros indicadores de fitotoxicidad

Después del tiempo de prueba, se procedió a las mediciones de la raíz e hipocotilo. En algunas especies que presentaban elongaciones muy cortas, se podía diferenciar los dos puntos finales evaluados, sin embargo en las especies sin diferenciación se consideró como radícula a la elongación presentada (Pita & Perez, 2009; Saavedra, 2013). Se verificó posibles efectos de fitotoxicidad en las plántulas, como efectos morfológicos en la raíz e hipocotilo, o coloraciones de tejidos muertos (necrosis) (Sobrero & Ronco, 2004).

En la figura 43 en lo que respecta a la lechuga, se pueden apreciar efectos tóxicos significativos a medida que aumentaban las concentraciones evaluadas. Existieron especies con raíces ausentes o bien las raíces se presentaron raquílicas, con malformaciones y presencia de necrosis. Los hipocotilos en algunos casos se mostraron gruesos, curvos y con necrosis. En el caso de la cebolla (figura 44), se presentaron de igual manera elongaciones cortas de la raíz y malformaciones en el hipocotilo, sin presencia de necrosis. Anomalías similares en la germinación y alteraciones morfológicas en el sistema radicular y apical fueron encontrados en el trabajo de (González Pérez et al., 2012) y corroboran los resultados obtenidos en la presente investigación.

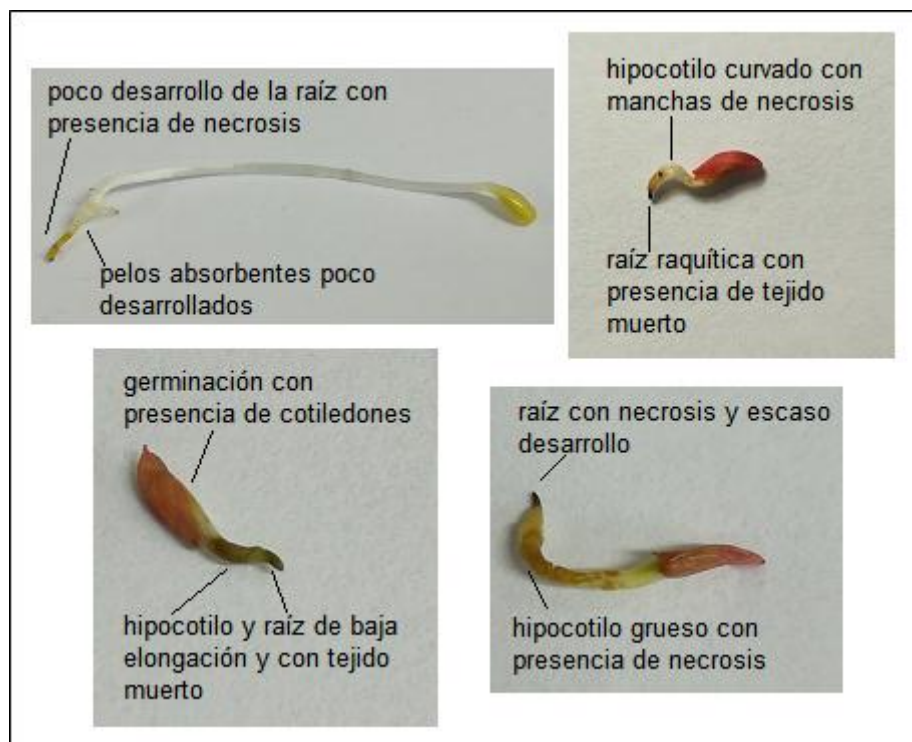


Figura 43: Indicadores de fitotoxicidad presentados en las plántulas de lechuga.

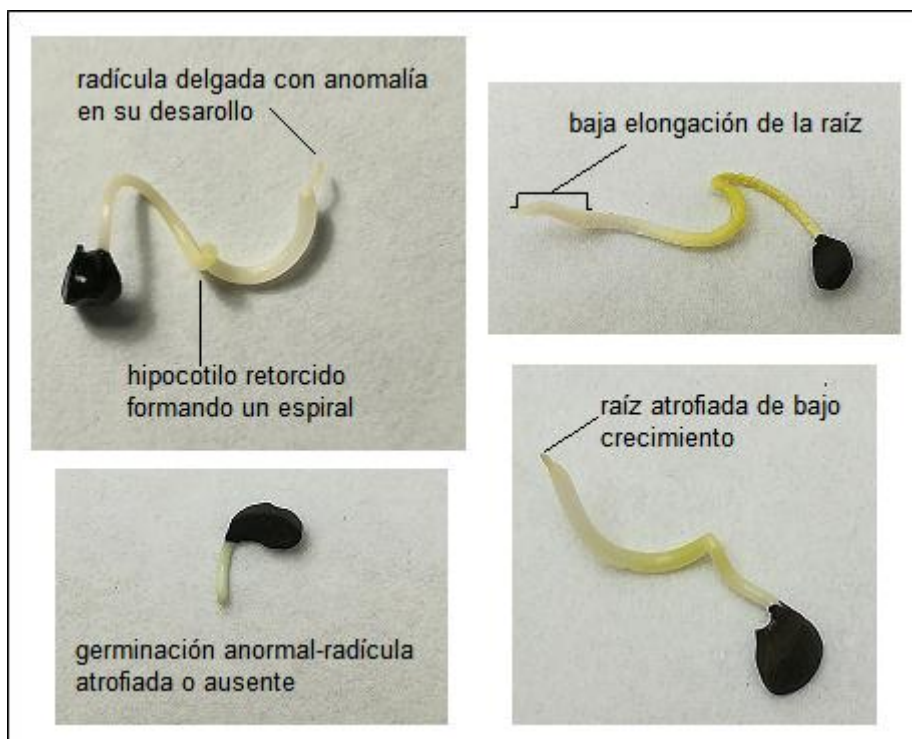


Figura 44: Indicadores de fitotoxicidad presentados en las plántulas de cebolla.



CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- En la caracterización química del efluente de refinación del oro, antes de su tratamiento con zeolita natural, se determinaron concentraciones elevadas de cobre y plomo (8764,8mg/L y 975,78mg/L respectivamente) que superan los valores normativos vigentes (<0,5mg/L para Pb y <1mg/L para Cu).
- Los efluentes de refinación del oro fueron sometidos al proceso de adsorción con zeolita natural a concentraciones iniciales de 100, 200, y 400mg/L para cada metal (Pb y Cu), encontrándose una efectividad en la remoción de más del 80% para ambos metales a una concentración inicial de 100mg/L, sin embargo, las concentraciones finales no se establecieron dentro de los valores normativos (<0,5mg/L para Pb y <1mg/L para Cu).
- Los estudios de los distintos parámetros de adsorción para evaluar la efectividad de la zeolita natural en la eliminación de los iones metálicos Pb^{2+} y Cu^{2+} , determinaron que los mayores porcentajes de remoción se presentaron al emplear en los procesos un pH inicial de 5 a 6; al aplicar la zeolita de granulometría fina (74 μ m); al aumentar su dosificación de 1 a 4g y al emplear un tiempo de remoción de 30 minutos. El porcentaje de eliminación de iones de Pb^{2+} y Cu^{2+} disminuyó a medida que la concentración inicial aumentaba, pero se identificó un incremento en la capacidad de adsorción hasta un determinado punto de saturación del adsorbente. En la prueba combinada Pb-Cu, se estableció un mayor porcentaje de eliminación para el plomo con respecto al cobre (95%-Pb, 76%-Cu). De acuerdo a los resultados en esta prueba combinada y a los realizados en los estudios con cada parámetro, se determinó la siguiente selectividad: $Pb^{2+} > Cu^{2+}$.
- La zeolita natural demostró un buen rendimiento de adsorción en la eliminación de iones metálicos Cu y Pb presentes en efluentes industriales de refinación de oro.



- Los ensayos toxicológicos realizados con las semillas de *Lactuca sativa* y *Allium cepa* señalaron que las muestras del efluente y las del control positivo (Zn^{2+}), a concentraciones muy altas (282 y 940mg/L), obtuvieron una clasificación de tóxicas y muy tóxicas en la evaluación de la germinación de ambas especies; en tanto que, en el análisis de la elongación radicular y del hipocotilo, se identificó un efecto tóxico inhibitorio dado por cada una de las concentraciones evaluadas. Las semillas de lechuga y cebolla expuestas al efluente y al tóxico de referencia, generalmente presentaron un porcentaje de germinación superior al 87% para las concentraciones de 9, 28 y 94mg/L. Las concentraciones de 282 y 940mg/L causaron mayor efecto tóxico en ambos organismos de prueba. Las concentraciones inhibitorias medias (CI_{50}) del efluente, estimadas con relación al porcentaje de inhibición en la germinación de cada especie, señalaron que *Allium cepa* es la especie más sensible en comparación con *Lactuca sativa*. Por otra parte, las concentraciones inhibitorias medias de la elongación de la radícula e hipocotilo, analizadas tanto para la lechuga como para la cebolla, indicaron que el sistema radicular es el más afectado por las muestras del efluente y el tóxico de referencia.

Las semillas de *Allium cepa* y *Lactuca sativa* son buenos estimadores de la fitotoxicidad y su aplicación pueden ser valiosa para estimar de mejor manera los riesgos potenciales de diferentes sustancias tóxicas, mezclas complejas u otros contaminantes

5.2 Recomendaciones

- Para la eliminación de metales pesados mediante la zeolita, se recomienda realizar estudios de adsorción por columna o sistema de columnas, ya que este método es recomendado para ser aplicado a nivel industrial. La ventaja de este sistema sería que cada columna podría operar con diferentes parámetros para maximizar la eficiencia del sistema de adsorción.
- En esta investigación se ha demostrado que la zeolita natural tiene potencial para su aplicación en el tratamiento de efluentes con presencia de metales pesados. Sin embargo, son necesarios más estudios e investigaciones acerca de tecnologías que permitan un posible uso de este mineral a escala industrial.



- Realizar estudios sobre la capacidad de adsorción de la zeolita, su regeneración, la recuperación de los metales y la viabilidad económica para estos procesos, serían de gran importancia para poder estructurar un método óptimo de adsorción de metales pesados por medio de este mineral.
- En los ensayos toxicológicos la cebolla presentó un alto coeficiente de variación ante las diferentes concentraciones de evaluación. Se podría considerar el uso de otras especies en una batería de ensayos para una mejor valorización de la toxicidad de los metales pesados.
- Se recomienda el uso de las especies *Lactuca sativa* y *Allium cepa* por las ventajas prácticas que prestan como su buena sensibilidad, reproducibilidad, bajo costo y fácil aplicación.
- Realizar ensayos toxicológicos a largo plazo, en donde se pueda evaluar de manera más amplia los efectos fitotóxicos generados por las contaminantes en las plántulas a lo largo de su desarrollo.



BIBLIOGRAFIA

- Abdel Salam, O. E., Reiad, N. A., & ElShafei, M. M. (2011). A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, 2(4), 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2011.01.008>
- Adriano Macas, F. A., Duque Rivera, W. J., & Soriano Idrovo, G. E. (2012). Adsorción y Desorción de Vapor de Agua mediante la utilización de las Zeolitas Naturales de la Provincia del Guayas. *Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción. ESPOL*, (1), 9.
- Agosto, M. F. (2012). “Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental”. *UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA. Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química*.
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V., & Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of Heavy Metals. *Research Journal Of Chemistry And Environment*, 7. <https://doi.org/10.1021/bp00033a001>
- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98(12), 2243–2257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.006>
- Al-Haj Ali, A., & El-Bishtawi, R. (1997a). Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *J. Chem.Tech. Biotech.*, 69(May 1997), 27–34. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199705\)69](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199705)69)
- Al-Haj Ali, A., & El-Bishtawi, R. (1997b). Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *J. Chem.Tech. Biotech.*, 69(May), 27–34. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199705\)69](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199705)69)
- Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H., & Zaidi, S. J. (2017). Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.026>
- AL–Oud, S. S., Adel. M. Ghoneim, M. A. Nadeem, S. A. H. (2015). Application efficiency of Clinoptilolite natural zeolite for Pb²⁺ and Cu²⁺ removal from Wastewater. *Wulfenia*, 22(2), 317–332.
- Alonso, F., & López, T. (2015). Efectos tóxicos agudos de metales pesados sobre el crecimiento radicular de. *Reportes Científicos de La FACEN*, 6(1), 21–29.



- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., & Querol, X. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37(20), 4855–4862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.009>
- Arambašić, M. B., Bjelić, S., & Subakov, G. (1995). Acute toxicity of heavy metals (copper, lead, zinc), phenol and sodium on *Allium cepa* L., *Lepidium sativum* L. and *Daphnia magna* St.: Comparative investigations and the practical applications. *Water Research*, 29(2), 497–503. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00178-A](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00178-A)
- Arkhipchuk, V. V., Malinovskaya, M. V., & Garanko, N. N. (2000). Cytogenetic study of organic and inorganic toxic substances on *Allium cepa*, *Lactuca sativa*, and *Hydra attenuata* cells. *Environmental Toxicology*, 15(4), 338–344. [https://doi.org/10.1002/1522-7278\(2000\)15:4<338::AID-TOX10>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1522-7278(2000)15:4<338::AID-TOX10>3.0.CO;2-R)
- Bagur-González, M. G., Estepa-Molina, C., Martín-Peinado, F., & Morales-Ruano, S. (2011). Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. *Journal of Soils and Sediments*, 11(2), 281–289. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0285-4>
- Baker, H. M., Massadeh, A. M., & Younes, H. A. (2009). Natural Jordanian zeolite: Removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods. *Environmental Monitoring and Assessment*, 157(1–4), 319–330. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0537-6>
- Bao, W., Liu, L., Zou, H., Gan, S., Xu, X., Ji, G., ... Zheng, K. (2013). Removal of Cu²⁺ from aqueous solutions using Na-A Zeolite from oil shale ash. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(9), 974–982. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60529-7](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60529-7)
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- Barbosa, J. S., Cabral, T. M., Ferreira, D. N., Agnez-Lima, L. F., & Batistuzzo de Medeiros, S. R. (2010). Genotoxicity assessment in aquatic environment impacted by the presence of heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(3), 320–325. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.10.008>



- Barrera-Díaz, C., Almaraz-Calderón, C., Olguín-Gutiérrez, M. A. T., Romero-Romo, M., & Alomar-Pardavé, M. (2005). Cd(II) and Pb(II) Separation from Aqueous Solution using Clinoptilolite and *Opuntia* Ectodermis. *Environmental Technology*, 26(7), 821–830. <https://doi.org/10.1080/09593332608618519>
- Bayona Pineda, A. L., & López Celis, J. H. (2006). *Ensayo de Toxicidad Aguda al Efluente de la PTAR de la Calera Mediante la Utilización de Semillas de Lactuca Sativa L.* Universidad de La Salle. Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.
- Bektaş, N., & Kara, S. (2004). Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: Equilibrium and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, 39(3), 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.12.001>
- Berber-Mendoza, M., Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Mendoza-Barron, J., & Diaz-Flores, P. (2007). Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(May), 1115–1121. <https://doi.org/10.1002/jctb>
- Bermejo Campos, D. F. (2014). Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao. *Tesis*, 1(1), 58.
- Beyazit, N., Peker, I., & Ergun, O. N. (2003). Removal of lead and zinc ions from aqueous solution using Amasya zeolites from Turkey. *International Journal of Environment and Pollution*, 19(2), 160–170. <https://doi.org/10.1504/Ijep.2003.003743>
- Biškup, B., & Subotić, B. (2000). Removal of Heavy–Metal Ions from Solutions by Means of Zeolites. II. Thermodynamics of the Exchange Processes Between Zinc and Lead Ions from Solutions and Sodium Ions from Zeolite A. *Separation Science and Technology*, 35(14), 2311–2326. <https://doi.org/10.1081/SS-100102104>
- Brunatti, C., & Martín, A. M. (n.d.). EQUILIBRIO DE PRECIPITACIÓN, (mm), 1–23.
- Buasri, A., Chaiyut, N., Phattarasirichot, K., Yongbut, P., & Nammueng, L. (2008). Use of natural clinoptilolite for the removal of lead (II) from



- wastewater in batch experiment. *Chiang Mai Journal of Science*, 35(3), 447–456.
- Cabrera, C., Gabaldón, C., & Marzal, P. (2005). Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(4), 477–481. <https://doi.org/10.1002/jctb.1189>
- Cáceda, C., & Valera, A. (2007). Aplicación De Bioensayos En La Medición De Toxicidad Por Metales Pesados En Fuentes Superficiales De Agua Para Consumo Humano. *Ciencia & Desarrollo*, 35–38. Retrieved from <http://revistas.unjbg.edu.pe/index.php/CYD/article/viewFile/219/196>
- Çağın, V. (2006). Use of clinoptilolite for copper and nickel removal from aqueous solutions, (January). *Thesis*. MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY.
- Calao, C. R., & Marrugo, J. L. (2015). Efectos genotóxicos en población humana asociados a metales pesados en la región de La Mojana, Colombia, 2013. *Biomédica*, 35(0), 139–151. <https://doi.org/10.7705/biomedica.v35i0.2392>
- Camarillo-Ravelo, D., Barajas-Aceves, M., & Rodríguez-Vázquez, R. (2015). Evaluación de la fitotoxicidad de jales mineros en cuatro especies empleadas Como bioindicadoras de metales pesados. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 31(2), 133–143.
- Can, Ö., Balköse, D., & Ülkü, S. (2010). Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff. *Desalination*, 259(1–3), 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.047>
- Carruyo, I., Fernández, Y., Marcano, L., Montiel, X., & Torrealba, Z. (2006). Efectos tóxicos inducidos por el plomo en meristemo radicales de cebolla (*Allium cepa*). *Boletín Del Centro de Investigaciones Biológicas*, 40(3), 311–326.
- Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S., & Melis, P. (2008). Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1–3), 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.040>
- Castillo, G. C., Vila, I. C., & Neild, E. (2000). Ecotoxicity assessment of metals and wastewater using multitrophic assays. *Environmental Toxicology*, 15(5), 370–375. [https://doi.org/10.1002/1522-7278\(2000\)15:5<370::AID-](https://doi.org/10.1002/1522-7278(2000)15:5<370::AID-)



TOX3>3.0.CO;2-S

- Charles, J., Sancey, B., Morin-Crini, N., Badot, P. M., Degiorgi, F., Trunfio, G., & Crini, G. (2011). Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(7), 2057–2064. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.07.025>
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.061>
- Cuppett, J. D., Duncan, S. E., & Dietrich, A. M. (2006). Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. *Chemical Senses*, 31(7), 689–697. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjl010>
- Di Salvatore, M., Carafa, A. M., & Carratù, G. (2008). Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: A comparison of two growth substrates. *Chemosphere*, 73(9), 1461–1464. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.061>
- Doula, M. K., & Ioannou, A. (2003). The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 58(2), 115–130. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00610-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00610-8)
- Düsman, E., Luzzi, M., Savegnago, L., Lauxen, D., Pimenta, V., Benedetti, I., & Pokrywiecki, T. (2014). *Allium cepa* L. as a bioindicator to measure cytotoxicity of surface water of the Quatorze River, located in Francisco Beltrão, Paraná, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(3), 1793–1800. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3493-8>
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028>
- Favvas, E. P., Tsanaktsidis, C. G., Sapalidis, A. A., Tzilantonis, G. T., Papageorgiou, S. K., & Mitropoulos, A. C. (2016). Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.021>



- Finney, D. J. (1952). Probit Analysis. *Journal of the American Pharmaceutical Association (Scientific Ed.)*, 318. <https://doi.org/10.1002/jps.3030411125>
- Fiskesjö, G. (1985). The Allium test as a standard in environmental monitoring. *Hereditas*, 102(1), 99–112. <https://doi.org/10.1111/j.1601-5223.1985.tb00471.x>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- García Alvear, N., & Abad Terán, M. (2015). Análisis preliminar de la fitotoxicidad del material particulado sedimentable de la zona urbana de Cuenca. *MASKANA*, 6(1), 95–105.
- Garritz, A., Gasque, L., & Martinez, A. (2005). Equilibrios de solubilidad. *Química Universitaria*, 13.
- Gavrilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4(3), 219–232. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420026>
- Geremias, R., Bortolotto, T., Wilhelm-Filho, D., Curi Pedrosa, R., & Tadeu de Fávere, V. (2012). Efficacy assessment of acid mine drainage treatment with coal mining waste using *Allium cepa* L. as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 79, 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.12.010>
- Geremias, R., Fattorini, D., Fávere, V. T. D., & Pedrosa, R. C. (2010). Bioaccumulation and toxic effects of copper in common onion *Allium cepa* L. *Chemistry and Ecology*, 26(1), 19–26. <https://doi.org/10.1080/02757540903468144>
- González Pérez, Y., Marcos Albear, E., Pérez Garrido, N., Marin Sánchez, D., & Argota Pérez, G. (2012). Aplicación de un bioensayo ecotoxicológico en la evaluación de una mezcla compleja ambiental. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 12(1), 839–845.
- Govind, P. (2014). Heavy Metals Causing Toxicity in Animals and Fishes. *Research Journal of Animal Res. J. Animal, Veterinary and Fishery Sci. International Science Congress Association*, 2(2), 17–23.
- Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and



- kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1–2), 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>
- Halimoon, N., & Yin, R. G. S. (2010). Removal of Heavy Metals from Textile Wastewater using Zeolite Normala. *Environment Asia*, 3(Special issue), 124–130. <https://doi.org/10.14456/ea.2010.51>
- Han, R., Zou, W., Li, H., Li, Y., & Shi, J. (2006). Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 934–942. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.016>
- Iannacone, J., & Alvariño, L. (2005). Efecto Ecotoxicológico de tres Metales Pesados Sobre el Crecimiento Radicular de Cuatro Plantas Vasculares. *Agricultura Técnica*, 65(2), 198–203. <https://doi.org/10.4067/S0365-28072005000200009>
- Inceer, H., Beyazoglu, O., & Ergul, H. A. (2000). Cytogenetic Effects of Wasters of Copper Mine on Root Tip Cells of Allium cepa L. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 3(3), 376–377.
- Inglezakis, V., Diamandis, N., Loizidou, M., & Grigoropoulou, H. (1999). Effect of Pore Clogging on Kinetics of Lead Uptake by Clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 215(1), 54–57. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6247>
- Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D., & Grigoropoulou, H. P. (2003). Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: Selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(1), 49–54. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00244-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00244-8)
- Inglezakis, V. J., Stylianou, M. A., Gkantzou, D., & Loizidou, M. D. (2007). Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination*, 210(1–3), 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.049>
- Kapanji, K. K. (2009). The removal of heavy metals from wastewater using south african clinoptilolite, 171. *Thesis*. Retrieved from <http://www.cheresources.com/wminzz.shtml>
- Karatas, M. (2012). Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200, 383–389.



- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.035>
- Keng, P. S., Lee, S. L., Ha, S. T., Hung, Y. T., & Ong, S. T. (2014). Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 15–25. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0427-1>
- Khodadadi, M., Malekpour, A., & Ansaritabar, M. (2017). Removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solutions by NaA zeolite coated magnetic nanoparticles and optimization of method using experimental design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248(II), 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.032>
- Kocaoba, S., Orhan, Y., & Akyüz, T. (2007a). Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 214(1–3), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.09.023>
- Kocaoba, S., Orhan, Y., & Akyüz, T. (2007b). Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 214(1–3), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.09.023>
- Kocasoy, G., & Şahin, V. (2007). Heavy metal removal from industrial wastewater by clinoptilolite. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42(14), 2139–2146. <https://doi.org/10.1080/10934520701629617>
- Korkmaz, M., Özmetin, C., Ali FİL, B., & Yaşar, Y. (2013). Determination of Parameters Affecting Copper Removal from Solutions by Clinoptilolite : Adsorption Isotherm and Thermodynamic. *Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech.* 3(1): 47-54.
- Koshy, N., & Singh, D. N. (2016). Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1460–1472. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.002>
- Leme, D. M., & Marin-Morales, M. A. (2009). Allium cepa test in environmental monitoring: A review on its application. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research*, 682(1), 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2009.06.002>
- Lerda, D. (1992). The effect of lead on Allium cepa L . *Mutation Research*, 281, 89–92.
- Malliou, E., Loizidou, M., & Spyrellis, N. (1994). Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite. *Science of the Total Environment, The*, 149(3), 139–144.



[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90174-0](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90174-0)

- Mamba, B. B., Nyembe, D. W., & Mulaba-bafubiandi, a F. (2009). Removal of copper and cobalt from aqueous solutions using natural clinoptilolite. *WaterSA*, 35(3), 307–314.
- Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M., & Farkaš, A. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. *World ' s Largest Science , Technology & Medicine Open Access Book Publisher*.
- Margeta, K., Stefanović, Š. C., Kaučič, V., & Logar, N. Z. (2015). The potential of clinoptilolite-rich tuffs from Croatia and Serbia for the reduction of toxic concentrations of cations and anions in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 116–117, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.021>
- Markovic, R., Gardic, V., Obradovic, L., Djordjeviski, S., Stevanovic, Z., Stevanovic, J., & Gvozdenovic, M. (2015). The application of a natural zeolite for acid mine drainage purification. *Materials Transactions*, 56(12), 2053–2057. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015292>
- Martin, S., & Griswold, W. (2009). Human health effects of heavy metals. *Center for Hazardous Substance* ,1–6. Retrieved from http://drupal.engg.ksu.edu/chsr/outreach/resources/docs/15_HumanHealthEffectsofHeavyMetals2013.pdf%5Cnhttp://www.engg.ksu.edu/chsr/files/chsr/outreach-resources/15HumanHealthEffectsofHeavyMetals.pdf
- Merrikhpour, H., & Jalali, M. (2013). Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 15(2), 303–316. <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0522-1>
- Mihaly-Cozmuta, L., Mihaly-Cozmuta, A., Peter, A., Nicula, C., Tutu, H., Silipas, D., & Indrea, E. (2014). Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. *Journal of Environmental Management*, 137, 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.02.007>
- Minceva, M., Fajgar, R., Markovska, L., & Meshko, V. (2008). Comparative study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium of adsorption. *Separation Science and Technology*, 43(8), 2117–2143. <https://doi.org/10.1080/01496390801941174>
- Mindiola, M., Pedraza, J., & Escalante, H. (2008). Contamination Charge Index



- for the Wastewater Produced During the Gold and Silver Chemical Refinement Process in the Jewelry Workshop of Bucaramanga. *Dyna* 156(ICC), 135–146.
- Mishra, P. C., & Patel, R. K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 319–325. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.026>
- Mishra, T., & Tiwari, S. K. (2006). Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 299–303. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.004>
- Molina Ibáñez, S. (2003). Estudio de la Sorción e intercambio de iones Pb (II) con un Zeolitoide de producción nacional en los residuales líquidos de la EMI “ Ernesto Che Guevara ”. *Tesis*. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas (li).
- Montes-Luna, A. D. J., Fuentes-López, N. C., Perera-Mercado, Y. A., Pérez-Camacho, O., Castruita-de León, G., García-Rodríguez, S. P., & García-Zamora, M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28(1), 5–11.
- Morali, N. (2006). Investigation of Zinc and Lead Removal from Aqueous Solutions Using Clinoptilolite. *Thesis*. MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY.
- Moreno Palacio, S., Espinoza-Quiñones, F., Manozzo Galante, R., Zenatti, D. C., Seolatto, A. A., Lorenz, E. K., ... Tabacniks, M. H. (2005). Correlation between heavy metal ions (copper, zinc, lead) concentrations and root length of *Allium cepa* L. in polluted river water. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(SPEC. ISS.), 191–196. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132005000400024>
- Motsi, T. (2010). Remediation of Acid Mine Drainage Using Natural Zeolite. *Thesis*. University of Birmingham, (March), 230.
- Moussavi, G., Talebi, S., Farrokhi, M., & Robabeh, M. S. (2011). The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1159–1169. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.016>
- Mozgawa, W., Król, M., & Pichór, W. (2009). Use of clinoptilolite for the



- immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1482–1489. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.037>
- Mumpton, F. a. (1999). La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), 3463–3470. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3463>
- Nguyen, T. C., Loganathan, P., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2015). Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 270, 393–404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.047>
- Nuić, I., Trgo, M., Perić, J., & Vukojević Medvidović, N. (2013). Analysis of breakthrough curves of Pb and Zn sorption from binary solutions on natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.037>
- Nureña-Velásquez, B., & Sagástegui, S. E. P. (2014). Efecto ecotoxicológico del plomo sobre la germinación y crecimiento radicular de *Raphanus sativus* y *Beta vulgaris* en condiciones de laboratorio. *Sciéndo*, 16(1), 28–36.
- Okoye, A. I., Ejikeme, P. M., & Onukwuli, O. D. (2010). Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7(4), 793–800. <https://doi.org/10.1007/BF03326188>
- Olorunfemi, D. I., Ogieseri, U. M., & Akinboro, A. (2011). Genotoxicity Screening of Industrial Effluents using Onion bulbs (*Allium cepa* L .). *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, 15(1), 211–216. <https://doi.org/10.4314/jasem.v15i1.65700>
- Ortega, G. C. C., Arrieta, B. M. C., Guerrero, J. F. S., & Taboada, J. E. V. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospect*, 11(1), 66–75.
- Oter, O., & Akcay, H. (2007). Use of Natural Clinoptilolite to Improve Water Quality: Sorption and Selectivity Studies of Lead(II), Copper(II), Zinc(II), and Nickel(II). *Water Environment Research*, 79(3), 329–335.



<https://doi.org/10.2175/106143006X111880>

- Ouki, S. K., & Kavannagh, M. (1997). Performance of Natural Zeolites for the Treatment of Mixed Metal-Contaminated Effluents. *Waste Management & Research*, 15(4), 383–394. <https://doi.org/10.1177/0734242X9701500406>
- Ouki, S. K., & Kavannagh, M. (1999). Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Water Science and Technology*, 39(10–11), 115–122. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00260-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00260-7)
- Panayotova, M. I. (2001). Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Management*, 21(7), 671–676. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00115-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00115-X)
- Pathiratne, A., Hemachandra, C. K., & De Silva, N. (2015a). Efficacy of Allium cepa test system for screening cytotoxicity and genotoxicity of industrial effluents originated from different industrial activities. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(12), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4954-z>
- Pathiratne, A., Hemachandra, C. K., & De Silva, N. (2015b). Efficacy of Allium cepa test system for screening cytotoxicity and genotoxicity of industrial effluents originated from different industrial activities. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(12), 730. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4954-z>
- Pavón, T. B., Campos, E., & Olguín, M. T. (2000). Remoción de níquel , cadmio y zinc del agua , utilizando clinoptilolita heulandita. *Ciencia Ergo Sum*, 7(3), 251–258. Retrieved from <http://www.redalyc.org/pdf/104/10401906.pdf>
- Payne, K. B., & Abdel-Fattah, T. M. (2004). Adsorption of divalent lead ions by zeolites and activated carbon: effects of pH, temperature, and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39(9), 2275–2291. <https://doi.org/10.1081/LESA-200026265>
- Perić, J., Trgo, M., & Vukojević Medvidović, N. (2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - A comparison of adsorption isotherms. *Water Research*, 38(7), 1893–1899. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.035>
- Petruzzelli, D., Pagano, M., Tiravanti, G., & Passino, R. (1999). Lead Removal and Recovery From Battery Wastewaters By Natural Zeolite Clinoptilolite. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 17(3), 677–694.



<https://doi.org/10.1080/07366299908934633>

- Pinto Vargas, L. C. (2009). Determinación de la Concentración de Inhibición Media (CE50) de Cromo para la Semilla *Lactuca sativa* mediante ensayos de toxicidad. *Tesis*. Universidad de la Salle, Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.
- Pita, J., & Perez, F. (2009). Germinación de semillas: Manual de divulgación para el uso en instituciones de educación. *Hojas Divulgadoras*.
- Pitcher, S. K., Slade, R. C. T., & Ward, N. I. (2004). Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of the Total Environment*, 334–335, 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.035>
- Poi De Neiff, A., & Ramos, A. O. (1995). Utilización de bioensayos para el estudio ecotoxicológico de los ríos Salado y Negro (Chaco, Argentina). *Area Ecología. Limnología - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura - UNNE*, 3–6.
- Prieto Méndez, J., González Ramírez, C. A., Román Guitiérrez, A. D., & Prieto García, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10: 29 - 44
- Radić, S., Stipaničev, D., Vujčić, V., Marijanović Rajčić, M., Širac, S., & Pevalek-Kozlina, B. (2010). The evaluation of surface and wastewater genotoxicity using the *Allium cepa* test. *Science of the Total Environment*, 408(5), 1228–1233. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.055>
- Randhawa, M. A. (2009). Calculation of LD50 values from the method of Miller and Tainter, 1944. *Journal of Ayub Medical College, Abbottabad : JAMC*, 21(3), 184–185.
- Rodríguez Romero, A. J., Robles Salazar, C. A., Ruíz Picos, R. A., López López, E., Sedeño Díaz, J. E., & Rodríguez Dorantes, A. (2014). Índices de germinación y elongación radical de *Lactuca sativa* en el biomonitorio de la calidad del agua del río Chalma. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 30(3), 307–316.
- Romero Gómez, J. C., & Prieto Zapata, F. A. (2014). Determinación de la Concentración de Inhibición Media (CE50) de Vanadio y Calcio para la semilla *Lactuca sativa* mediante ensayos de toxicidad. *Tesis*. Universidad de la Salle, Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.



- Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., & Rojas, I. J. S. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73–90.
- Saavedra, G. (2013). Introducción a la producción de hortalizas. Series técnicas: Producción de hortalizas para la República de Guinea Ecuatorial. *Series Técnicas*.
- Sánchez-Meza, J. C., Pacheco-Salazar, V. F., Pavón-Silva, T. B., Guiérrez-García, V. G., Avila-González, C. D. J., & Guerrero-García, P. (2007). Toxicity assessment of a complex industrial wastewater using aquatic and terrestrial bioassays *Daphnia pulex* and *Lactuca sativa*. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 42(10), 1425–1431. <https://doi.org/10.1080/10934520701480730>
- Sánchez Ortiz, K. A., & Sánchez Melo, L. M. (2009). Determinación de la Concentración de Inhibición Media (CE50-120) del Bario, Hierro y Manganeso mediante bioensayos de Toxicidad Acuática sobre semillas de Lechuga (*Lactuca sativa* L.). *Tesis*. Universidad de la Salle-Facultad de Ingeniería-Programa de Ambiental y Sanitaria.
- Shavandi, M. A., Haddadian, Z., Ismail, M. H. S., Abdullah, N., & Abidin, Z. Z. (2012). Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(5), 750–759. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.02.014>
- Shi, W. yu, Shao, H. bo, Li, H., Shao, M. an, & Du, S. (2009). Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.097>
- Şik, L., Acar, O., & Aki, C. (2009). Genotoxic effects of industrial wastewater on *Allium cepa* L. *Journal of Biotechnology*, 8(9), 1919–1923.
- Šljivić, M., Smičiklas, I., Pejanović, S., & Plećaš, I. (2009). Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*, 43(1), 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>
- Sobrero, M. C. (2010). Estudio de la fitotoxicidad de metales pesados y del herbicida Glifosato en ambientes acuáticos. Bioensayos con plantas



- vasculares como organismos diagnóstico. *Tesis*. Universidad Nacional de La Plata Facultad de Ciencias Naturales y Museo, 253.
- Sobrero, M. C., & Ronco, A. (2004). Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. *Imta*, 55–67. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P., & Namieśnik, J. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.068>
- Stojakovic, D., Milenkovic, J., Daneu, N., & Rajic, N. (2011). A study of the removal of copper ions from aqueous solution using Clinoptilolite from Serbia. *Clays and Clay Minerals*, 59(3), 277–285. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590305>
- Stylianou, M. A., Inglezakis, V. J., Moustakas, K. G., Malamis, S. P., & Loizidou, M. D. (2007). Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. *Desalination*, 215(1–3), 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.031>
- Tapia, P., Pavez, O., Santander, M., Aguilar, C., & Miranda, H. (2011). Utilización de una zeolita natural en la sorción de iones cobre. *Revista de la Facultad de Ingeniería*. Universidad de Atacama.
- Tedesco, S. B., & Laughinghouse, H. D. (2012). Bioindicator of Genotoxicity: The Allium cepa Test. *World's Largest Science, Technology & Medicine-Open Access Book Publisher*. <https://doi.org/10.5772/711>
- Trgo, M., Medvidović, N. V., & Perić, J. (2011). Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column. *Indian Journal of Chemical Technology*, 18(2), 123–131.
- Trgo, M., Perić, J., & Medvidović, N. V. (2006). A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead-modified zeolite-clinoptilolite systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 938–45. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.032>
- Türkmen, M. (2001). Removal of Heavy Metals From Wastewaters by Use of Natural Zeolites. *Environmental Engineering*.
- Uc-Peraza, R., & Delgado-Blas, V. (2012). Determinación de la concentración



- letal media (cl 50) de cuatro detergentes domésticos biodegradables en. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(2), 137–144.
- Ukaegbu, M. C., & Odeigah, P. G. C. (2009). The Genotoxic Effect of Sewage Effluent on *Allium Cepa*. *United States Report and Opinion*, 1(11), 96–102. Retrieved from <http://www.sciencepub.net>
- Vera, L., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., & Vázquez, V. (2015). Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. *Afinidad*, 73(573), 43–49.
- Visa, M. (2016). Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology* (Vol. 294). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>
- Vukojević Medvidović, N., Perić, J., Trgo, M., & Mužek, M. N. (2007). Removal of lead ions by fixed bed of clinoptilolite – The effect of flow rate. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 298–304. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.015>
- Walter, I., Martínez, F., & Cala, V. (2006). Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environmental Pollution*, 139(3), 507–514. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.05.020>
- Wang, S., Terdkiatburana, T., & Tadé, M. O. (2008). Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. *Separation and Purification Technology*, 62(1), 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.01.004>
- Wang, W. (1987). Root elongation method for toxicity testing of organic and inorganic pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6(5), 409–414. <https://doi.org/10.1002/etc.5620060509>
- Wierzbicka, M. S., & Obidzińska, J. (1998). The effect of lead on seed imbibition and germination in different plant species. *Plant Science*, 137(2), 155–171. [https://doi.org/10.1016/S0168-9452\(98\)00138-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9452(98)00138-1)
- Yadav, S. K. (2010). Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany*, 76(2), 167–179. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2009.10.007>



- Zamboulis, D., Pataroudi, S. I., Zouboulis, A. I., & Matis, K. A. (2004). The application of sorptive flotation for the removal of metal ions. *Desalination*, 162(1–3), 159–168. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00039-6)
- Zanin, E., Scapinello, J., de Oliveira, M., Rambo, C. L., Franscescon, F., Freitas, L., ... Dal Magro, J. (2017a). Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>
- Zanin, E., Scapinello, J., de Oliveira, M., Rambo, C. L., Franscescon, F., Freitas, L., ... Dal Magro, J. (2017b). Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Shi, J., & Hongmin, L. (2006). Characterization and Properties of Manganese Oxide Coated Zeolite as Adsorbent for Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions from Solution. *Journal of Chemical Engineering*, 51(li), 534–541.



ANEXOS

ANEXO I: Estudios realizados por varios investigadores referente a la adsorción de metales pesados por medio de zeolitas naturales.

<i>Investigación</i>	<i>Parámetros de estudio</i>	<i>Selectividad</i>	<i>Efectividad de la adsorción (%)</i> <i>Cantidad de iones metálicos</i> <i>removidos</i> <i>(mg/g)-(meq/g)-(mmol/kg)</i>	<i>Referencia</i>
Eliminación de plomo y níquel utilizando zeolita de Jordania	Tamaño partícula=90 - 180µm pH=4 s= 2g/L T=20°C Ci= 250mg/L	$Pb^{2+} > Ni^{2+}$	$Pb^{2+} = 1.115 meq/g$ $Ni^{2+} = 0.681 meq/g$	(Al-Haj Ali & El-Bishtawi, 1997b)
Remoción de iones de Cobre de aguas residuales mediante Zeolita natural de Bulgaria	pH=entre 5,5 y 7.5 Tamaño partícula=<0.09mm s= 1g/100ml t= 60min		$Cu^{2+} = 95\%$ (Ci=10mg/L) $Cu^{2+} = 76\%$ (Ci=50mg/L)	(Panayotova, 2001)
Remoción de Plomo(II) y Zinc(II), por medio de Zeolita de Turquía	Pb^{2+} Tamaño partícula=malla -10+18 s=5g/L t=15min Ci=22mg/L Zn^{2+} Tamaño partícula=malla -40+50 s=20g/L t=120min Ci=21mg/L pH= 5-6	$Pb^{2+} > Zn^{2+}$	$Pb^{2+} = 98\%$ (5min) $Zn^{2+} = 90\%$ (5min) $Pb^{2+} = 34,48 mg/g$ $Zn^{2+} = 19,49 mg/g$	(Beyazit, Peker, & Ergun, 2003)



Eliminación de plomo de soluciones acuosas por clinoptilolita natural	pH=6 rpm=175 Tamaño partícula=315–500 μm Ci= 10-100mg/L		$\text{Pb}^{2+} = 166\text{mg/g}$	(Bektaş & Kara, 2004)
Eliminación de cationes metálicos por zeolitas naturales	pH= 6-7 Ci= 100-400mg/L s= 10g/500mL T= 25°C Tamaño partícula= 63–106 μm t= 5,5h	$\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} = 66.10\%$ $\text{Co}^{2+} = 77.96\%$ $\text{Zn}^{2+} = 45.96\%$ $\text{Mn}^{2+} = 19.84\%$	(Erdem et al., 2004)
Eliminación de Cobre y Níquel de solución acuosa por medio de clinoptilolita	pH=5 (Cu), 4 (Ni) t=48h (con zeolita acondicionada con solución de NaCl 2M, t=24h) rpm= 150	Clinoptilolita natural: Ni > Cu Clinoptilolita acondicionada: Cu > Ni	Clinoptilolita natural: $\text{Cu}^{2+} = 0.31\text{meq/g}$ $\text{Ni}^{2+} = 0.32\text{meq/g}$ Clinoptilolita acondicionada: $\text{Cu}^{2+} = 0.5\text{meq/g}$ $\text{Ni}^{2+} = 0.43\text{meq/g}$	(Çağın, 2006)
Investigación eliminación de zinc y plomo de soluciones acuosas utilizando clinoptilolita	pH= 4 t= 48h Ci (Zn)= 30mg/L Ci (Pb)= 250mg/L s=1g/100mL T= 25°C rpm= 125 Tamaño partícula: 0.15-0.8mm	$\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} = 0.14\text{meq/g}$ (clinop. natural) $\text{Zn}^{2+} = 0.39\text{meq/g}$ (clinop. acondicionada) $\text{Pb}^{2+} = 0.51\text{meq/g}$ (clinop. natural) $\text{Pb}^{2+} = 1.1\text{meq/g}$ (clinop. acondicionada)	(Morali, 2006)



Clinoptilolita natural en la remoción de Plomo(II), Cobre(II), Zinc(II) y Níquel(II)	t=6h pH=5 s=1g	Para ambos estudios: Pb > Zn > Cu > Ni	Estudio componente único: Pb ²⁺ =0.730meq/g Zn ²⁺ = 0.251meq/g Cu ²⁺ =0.227meq/g Ni ²⁺ =0.173meq/g Estudio multicomponente: Pb ²⁺ =0.299meq/g Zn ²⁺ = 0.108meq/g Cu ²⁺ =0.022meq/g Ni ²⁺ =0.017meq/g	(Oter & Akcay, 2007)
Eliminación de iones Cd(II), Cu(II), Ni(II) en solución acuosa con clinoptilolita natural	pH=6 t=1h rpm=150 s=0.8gr/100mL	Cd ²⁺ > Ni ²⁺ > Cu ²⁺	Cd ²⁺ =97.8% Cu ²⁺ =88.9% Ni ²⁺ =86.5%	(Kocaoba et al., 2007a)
Eliminación de Cu(II) en reactores de lecho fijo y discontinuo utilizando zeolita natural y vermiculita exfoliada como adsorbentes	pH=4 T=60°C (clinoptilolita)		Cu ²⁺ =37.3% (sin agitación)	(Stylianou et al., 2007)
Eliminación de plomo de una solución acuosa mediante clinoptilolita natural y pre-tratada	pH= 4.5 s= 0,5g/200mL rpm= 200 t= 3 – 4h T=22°C		Zeolita natural: Pb ²⁺ = 80.933mg/g Zeolita pre-tratada con NaCl 2M: Pb ²⁺ = 122.4mg/g	(Günay et al., 2007)
Remoción de Plomo(II) por medio de clinoptilolita. Experimento por lotes	t= 120min (Ci=800ppm) t=30min (Ci=100 y 300ppm) T=75°C pH=7		(95%) Pb ²⁺ = 58.73mg/g	(Buasri, Chaiyut, Phattarasirichot, Yongbut, & Nammueng, 2008)



Estudio comparativo adsorción de Cu^{2+} en zeolita, arcilla y diatomita de Serbia	pH= 5 s= 0.1g/20mL rpm= 120 T=ambiente t= 24h		Cu^{2+} = 0.128mmol/g (con zeolita)	(Šljivić et al., 2009)
Eliminación de metales pesados de aguas residuales textiles utilizando zeolita	pH≈8 (adicionando 10mg/L de alumbre) rpm =200 s=1g/L t=1h Ci (efluentes) Pb= 0.64mg/L Cu= 0.19mg/L Cd= 0.41mg/L Cr= 0.06 mg/L	Cd < Pb < Cr < Cu	Cf (sin adición de alumbre) Cu^{2+} = 0.1231mg/L (64.74%) Cr^{2+} = 0.032mg/L (56.25%) Pb^{2+} = 0.36mg/L (55.34%) Cd^{2+} = 0.21mg/L (50.20%)	(Halimoon & Yin, 2010)
Estudio de las características de eliminación de metales pesados de aguas residuales mediante el uso de adsorbentes de bajo costo	pH= 6 t= 3h s= 5g/L Ci= 10-100mg/L T= 27°C rpm= 150	$\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$	Cu^{2+} = 97.5% Zn^{2+} = 90%	(Abdel Salam, Reiad, & ElShafei, 2011)
Remoción de Plomo(II), por zeolita natural volcánica	pH=5 t=25min s=10g/L Ci=100mg/L		(92%) Pb^{2+} = 16.81mg/g	(Karatas, 2012)



Remoción de Fe(III), Mn(II) y Zn(II) del efluente del molino de aceite de palma (POME) por zeolita natural	pH=7 rpm=180 t=120min (Zn) t=180min (Fe y Mn) s=25gr/250mL	Fe > Zn > Mn	Fe=64.601% Zn=53.644% Mn=52.446%	(Shavandi et al., 2012)
Determinación de los parámetros que afectan la eliminación de cobre de las soluciones por medio de Clinoptilolita	pH=6.2 rpm= 180 T=50°C t= 24h s= 0.1g/50mL Ci= 4.9 – 49mg/L Tamaño partícula: 90 - 180µm		Cu ²⁺ = 11.351mg/g (pH=6.2) Cu ²⁺ = 8.089mg/g (50°C) Capacidad total de intercambio: 2.458 meq/g	(Korkmaz et al., 2013)
Adsorción simultánea de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn por una zeolita australiana recubierta de hierro en estudios por lotes y en lecho fijo	pH= 6.5 Ci= 50mg/L (metal individual) Ci= 30mg/L (mezcla de metales) s= 1.0 a 25.0 g/L rpm= 120 T= 25°C t= 24h	Pb > Cu > Cd > Zn, Cr (para zeolita con y sin recubrimiento con Fe)	Metales individuales (zeolita sin recubrimiento) Pb= 9.97mg/g Cu= 8.53mg/g Cd= 6.72mg/g Zn= 5.83mg/g Cr= 5.03mg/g	(Nguyen et al., 2015)
Eficacia de aplicación de la zeolita natural (clinoptilolita) para la eliminación de Pb ²⁺ y Cu ²⁺ de aguas residuales	s= 1g/20mL t= 24h T= ambiente Ci= 25-250mg/L Tamaño partícula: Granular>2mm Polvo>2 µm	Pb ²⁺ > Cu ²⁺	Con zeolita en polvo: Cu ²⁺ = 385mmol/Kg Pb ²⁺ = 435mmol/Kg Con zeolita granular: Cu ²⁺ = 406mmol/Kg Pb ²⁺ = 439mmol/Kg	(AL–Oud, S. S., Adel. M. Ghoneim, M. A. Nadeem, 2015)



Adsorción de metales pesados de aguas residuales de una industria gráfica por medio de clinoptilolita	T=25°C pH= t=180min (Cu), 300min (Cr), 360min (Fe) s=0,5g rpm=120	Fe > Cr > Cu	Fe(III)=95.4% Cr(III)=96% Cu(II)=85.1%	(Zanin et al., 2017a)
---	--	--------------	--	-----------------------



ANEXO II: Diagrama del procedimiento para la preparación del adsorbente (zeolita).



Obtención de la Zeolita



Muestra a ser preparada (7Kg)



Lavado de la muestra con agua destilada tipo II



Secado al ambiente (5 días)



Secado de la muestra en horno a 60°C por 24 horas



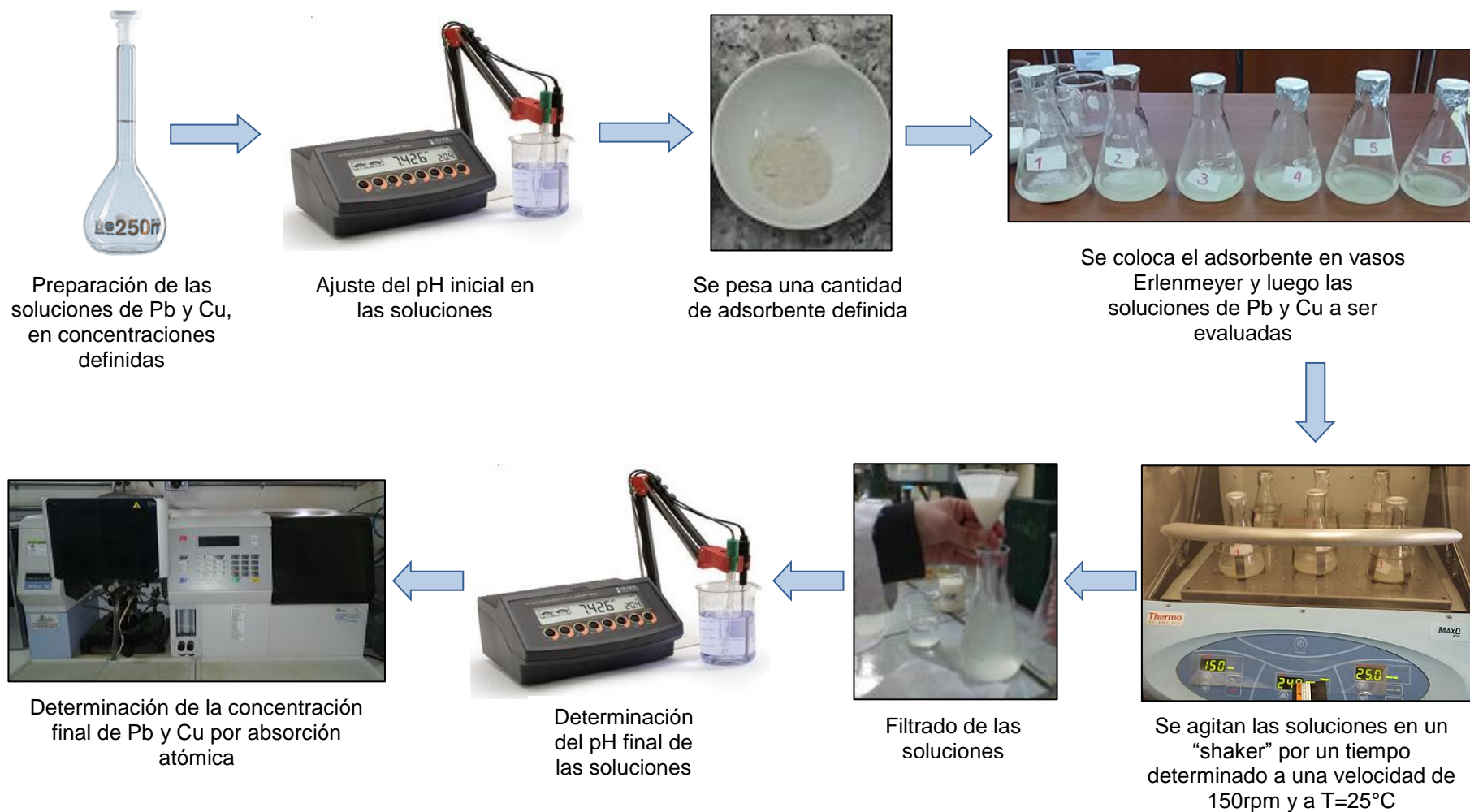
Trituración de la muestra de Zeolita



Tamizado de la muestra en diferentes granulometrías



Adsorbente en diferentes tamaños de partícula

ANEXO III: Diagrama del procedimiento general para los experimentos de adsorción.



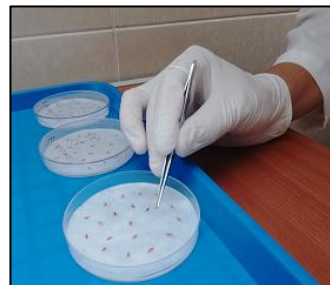
ANEXO IV: Diagrama del procedimiento general para los ensayos toxicológicos con *Lactuca sativa* y *Allium cepa*, tanto para las diluciones de la muestra como para el tóxico de referencia (control positivo).



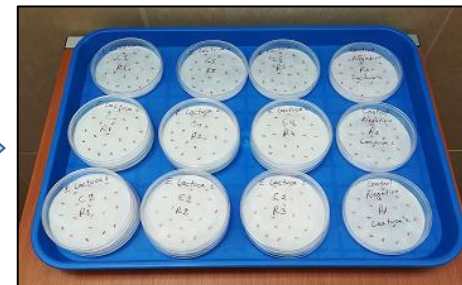
Preparación de las diluciones de la muestra y del tóxico de referencia



Aplicación de 5mL de la dilución en las cajas Petri (5 concentraciones, 3 réplicas)



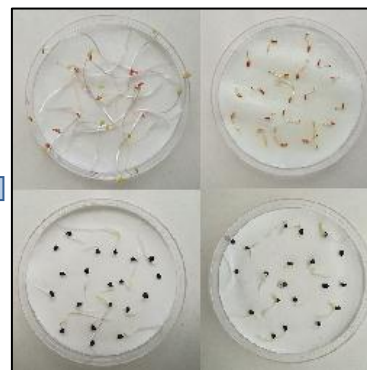
Colocación de las semillas en las cajas Petri (20 semillas)



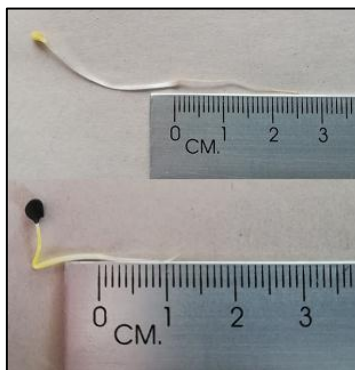
Lote de semillas del ensayo



Lote de semillas en incubación bajo las condiciones generales para el ensayo



Conteo de las especies germinadas después de 120h de incubación

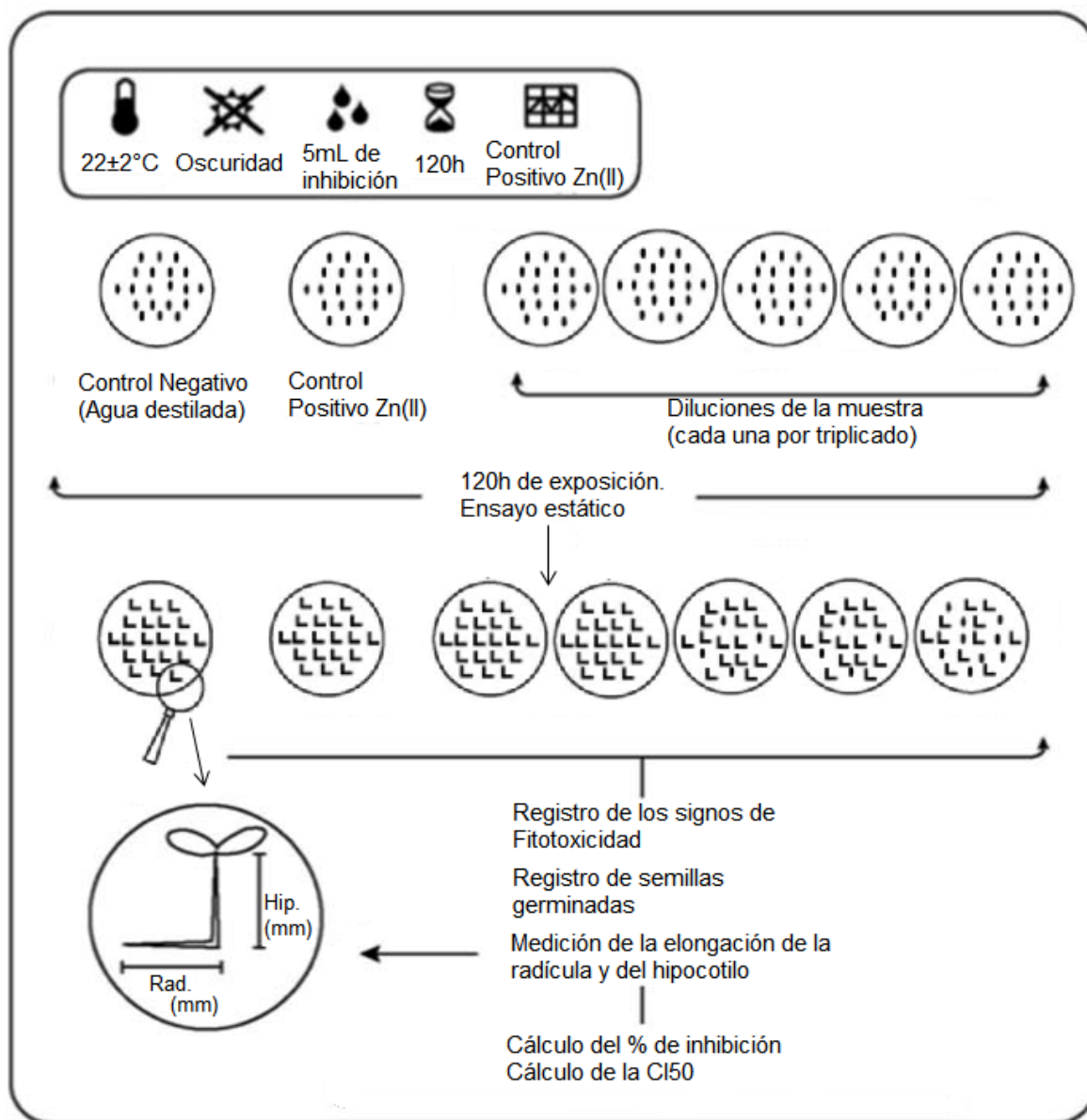


Medición de la radícula e hipocotilo de cada una de las especies



Evaluación de los signos de fitotoxicidad de las plántulas, comparación con los organismos de control

ANEXO V: Diseño general del procedimiento para el ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga y cebolla.



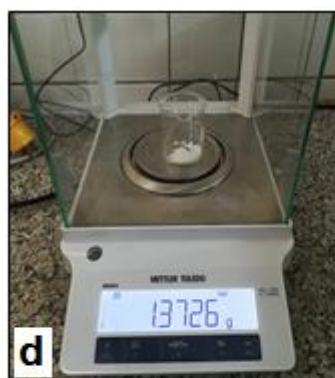
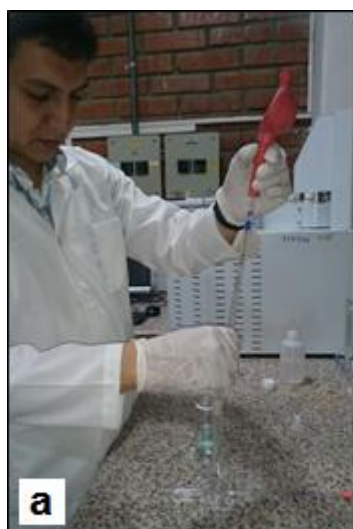
Fuente: modificado de Sobrero & Ronco (2004).

ANEXO VI: Preparación de las diluciones del efluente y el tóxico de referencia (Zn^{2+}).

Fecha: 14/03/2018.

Procedimiento: para la preparación de las muestras de efluente, se tomó la muestra de efluente tratado con zeolita de concentraciones 940mg/L de Cu y 19,5mg/L de Pb y se tomaron 4 alícuotas para obtener concentraciones de 282, 94, 28 y 9mg/L, (fotos a y b).

Para el tóxico de referencia (Zn^{2+}), se pesaron 1,3726gr de sulfato de Zinc monohidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) para obtener una solución de 500mL con una concentración de 1000mg/L. De allí se tomaron las alícuotas respectivas para preparar las concentraciones de 282, 94, 28 y 9mg/L, (fotos c, d y e).



ANEXO VII: Desarrollo del ensayo de toxicidad aguda realizado con semillas de lechuga.

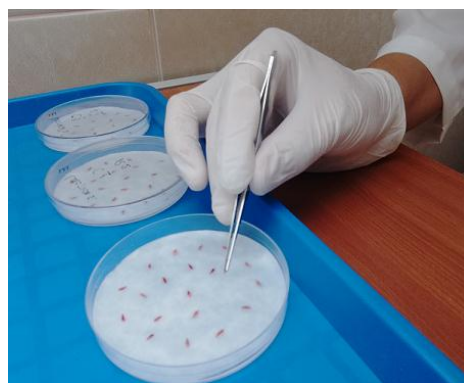
Fecha de realización del bioensayo: 16/03/2018.

Fecha de culminación del bioensayo y cuantificación de los efectos: 21/03/2018.

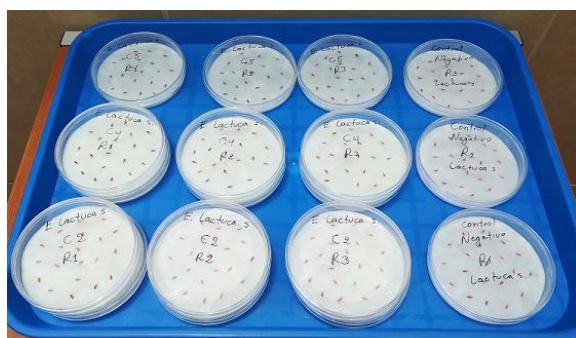
Procedimiento: a continuación se muestra la secuencia del bioensayo con semillas de *Lactuca sativa*.



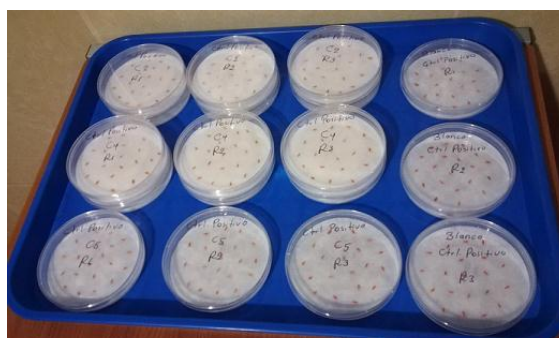
1.- Se aplicaron 5mL de la dilución en las cajas Petri, tanto del efluente como del tóxico de referencia.



2.- Se colocación de 20 semillas de lechuga en las cajas Petri para las 5 concentraciones, cada una con tres réplicas.



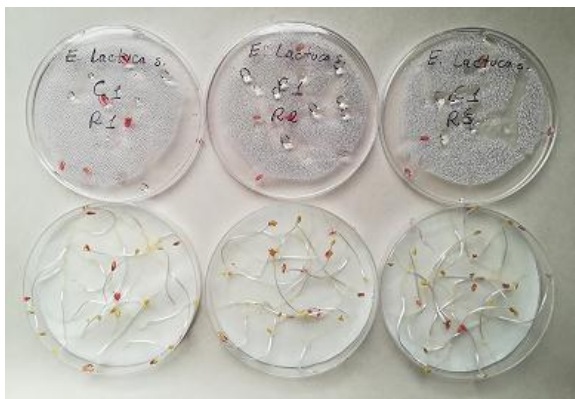
3.- Lote de semillas de lechuga correspondientes al ensayo con el efluente



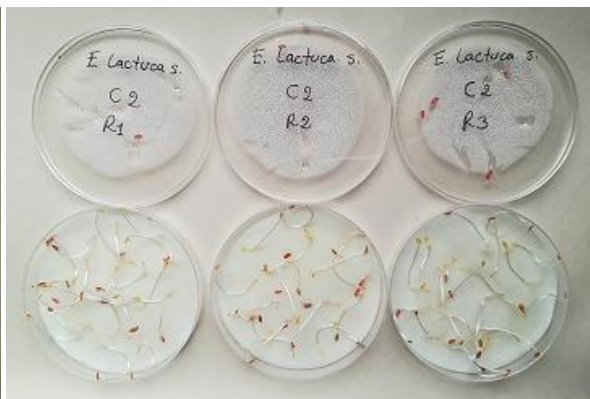
4.- Lote de semillas de lechuga correspondientes al ensayo con el tóxico de referencia (Zn^{2+})

Resultados:

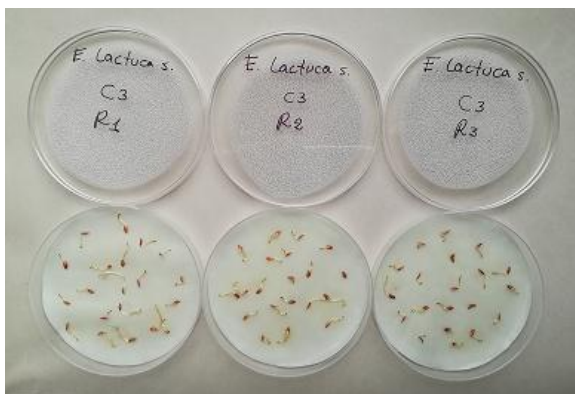
- Lote de semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones del efluente.



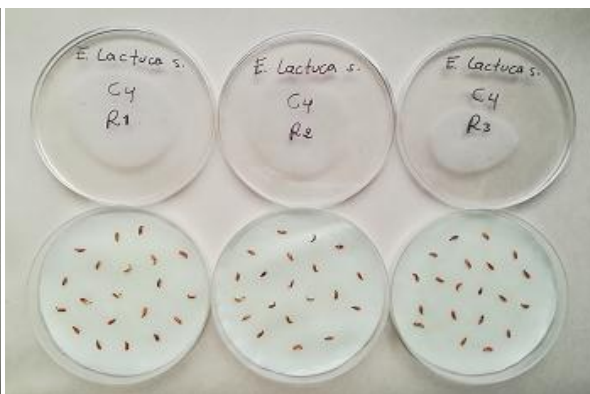
Concentración C1 (9mg/L)



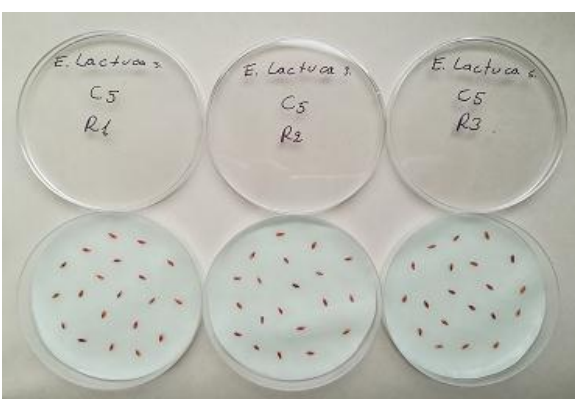
Concentración C2 (28mg/L)



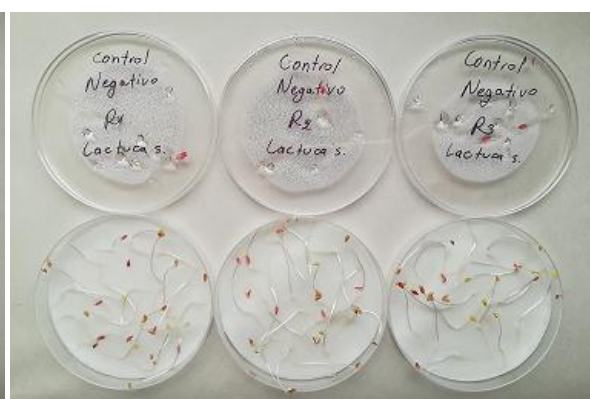
Concentración C3 (94mg/L)



Concentración C4 (282mg/L)

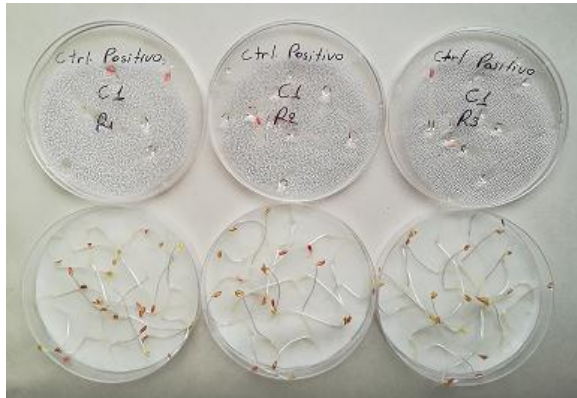


Concentración C5 (940mg/L)

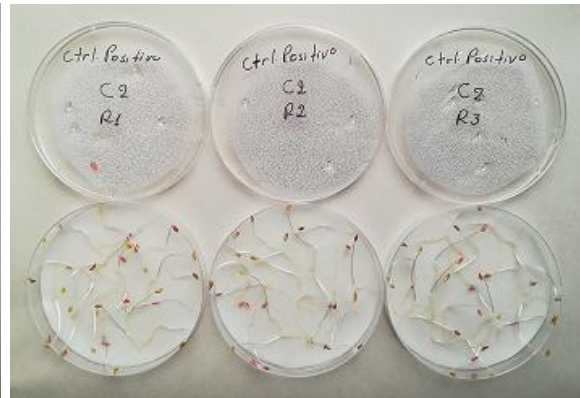


Control Negativo

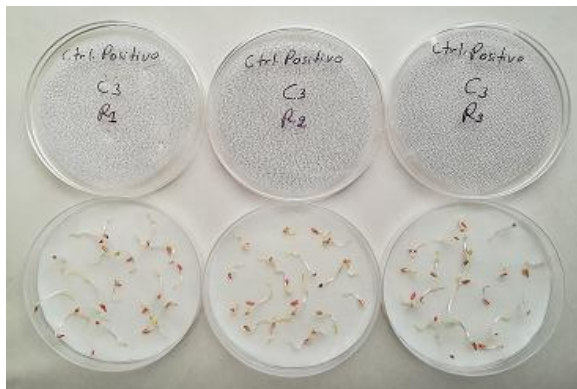
- Lote de semillas de lechuga expuestas a diferentes concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}).



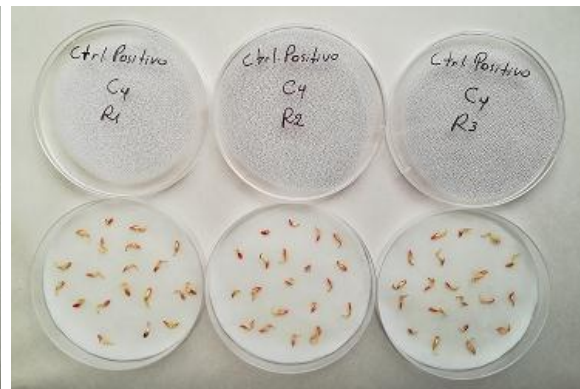
Concentración C1 (9mg/L)



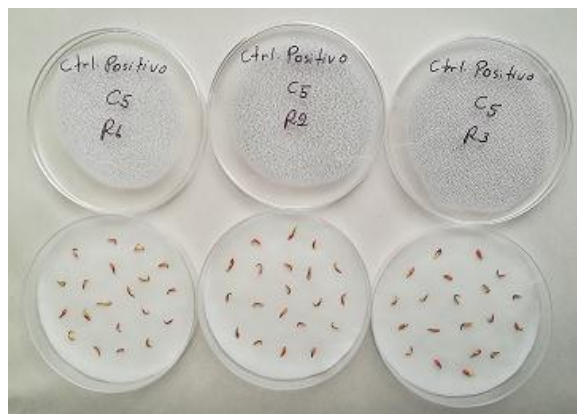
Concentración C2 (28mg/L)



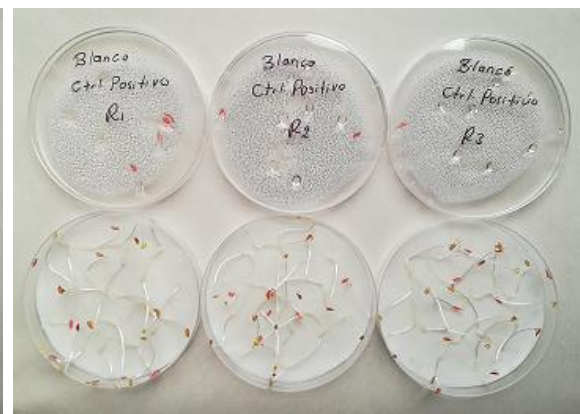
Concentración C3 (94mg/L)



Concentración C4 (282mg/L)



Concentración C5 (940mg/L)



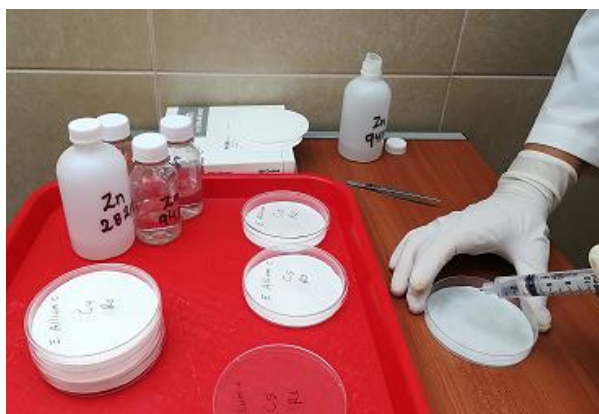
Control Negativo

ANEXO VIII: Desarrollo del ensayo de toxicidad aguda realizado con semillas de cebolla.

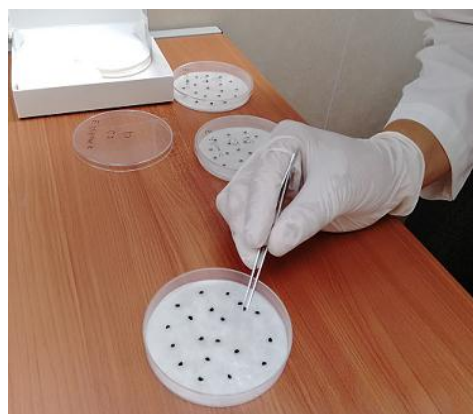
Fecha de realización del bioensayo: 20/03/2018.

Fecha de culminación del bioensayo y cuantificación de los efectos: 25/03/2018.

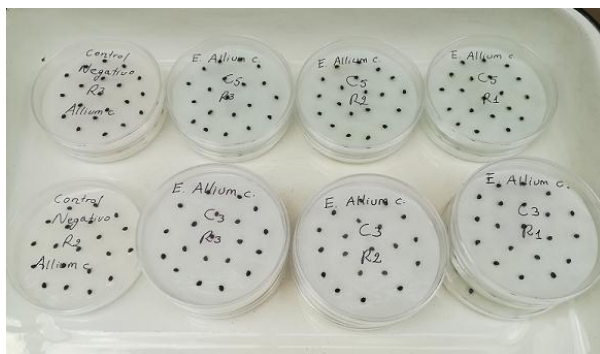
Procedimiento: a continuación se muestra la secuencia del bioensayo con semillas de *Allium cepa*.



1.- Se aplicaron 5mL de la dilución en las cajas Petri, tanto del efluente como del tóxico de referencia.



2.- Se colocación de 20 semillas de cebolla en las cajas Petri para las 5 concentraciones, cada una con tres réplicas.



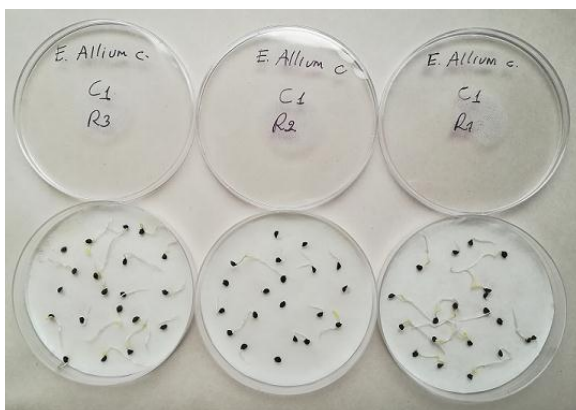
3.- Lote de semillas de cebolla correspondientes al ensayo con el efluente



4.- Lote de semillas de cebolla correspondientes al ensayo con el tóxico de referencia (Zn^{2+})

Resultados:

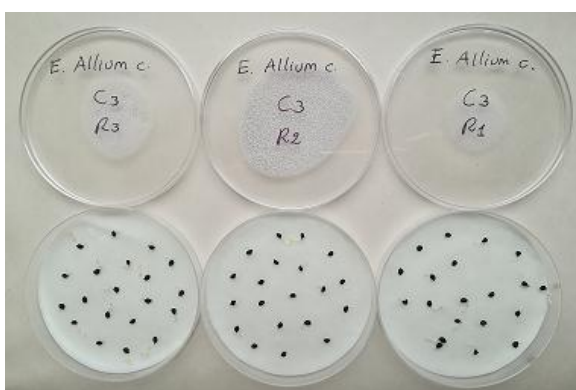
- Lote de semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones del efluente.



Concentración C1 (9mg/L)



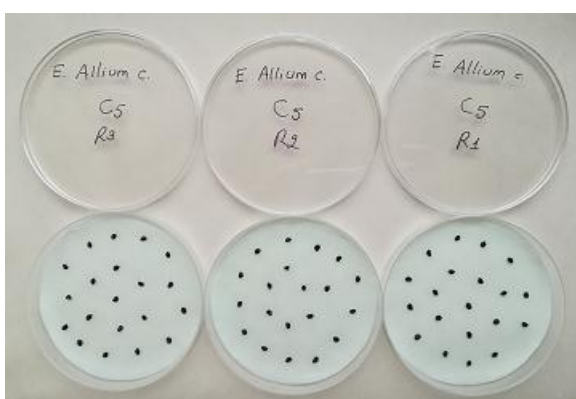
Concentración C2 (28mg/L)



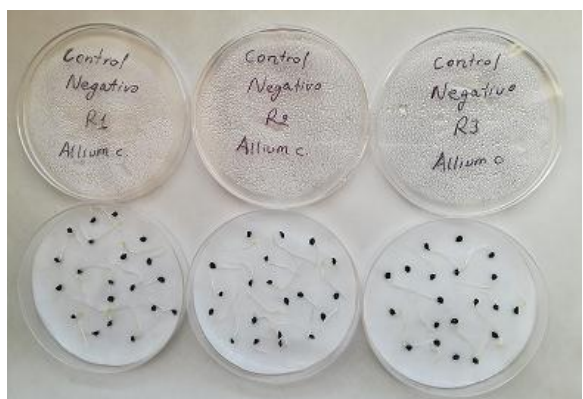
Concentración C3 (94mg/L)



Concentración C4 (282mg/L)

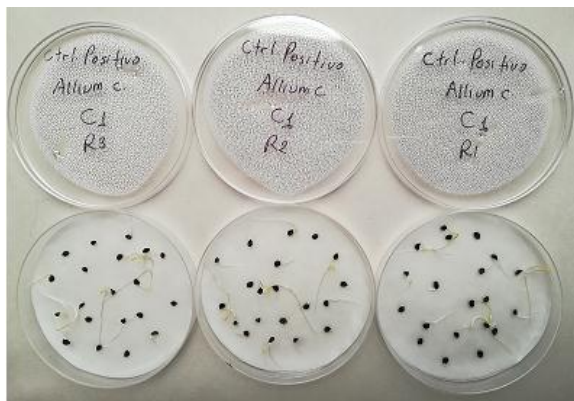


Concentración C5 (940mg/L)

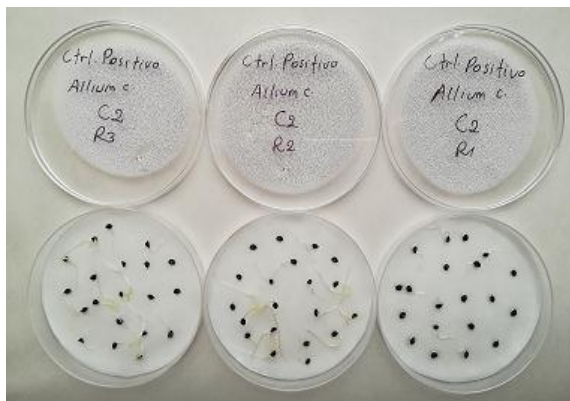


Control Negativo

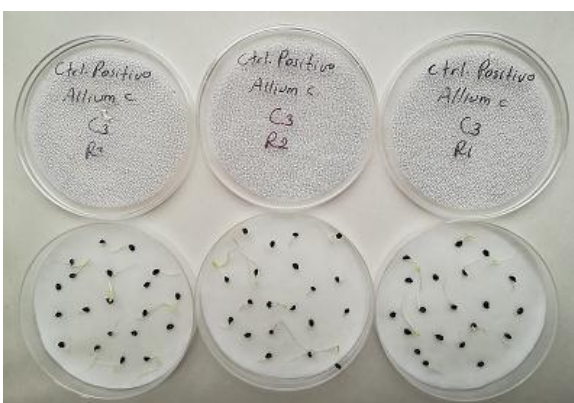
- Lote de semillas de cebolla expuestas a diferentes concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}).



Concentración C1 (9mg/L)



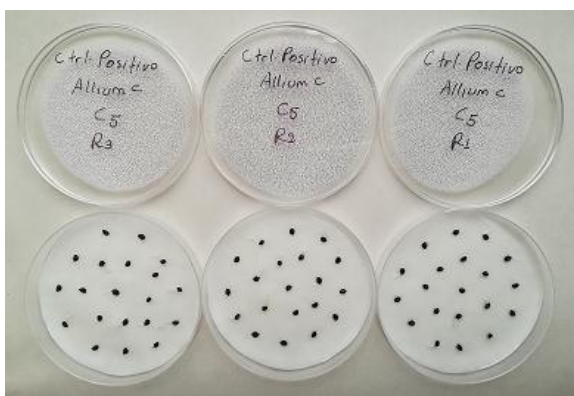
Concentración C2 (28mg/L)



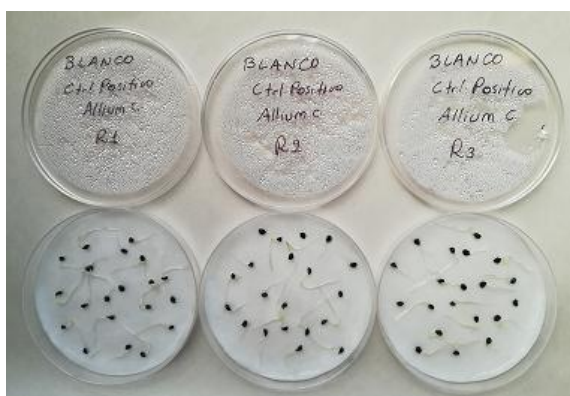
Concentración C3 (94mg/L)



Concentración C4 (282mg/L)



Concentración C5 (940mg/L)



Control Negativo



ANEXO IX: Análisis Probit para el cálculo de la Cl_{50} del efluente sobre la germinación de las semillas de lechuga. Programa STATGRAPHICS Centurión.

Análisis Probit - Inhibición

Variable dependiente: Inhibición

Tamaños de muestra: Total

Factores: Concentración

Modelo Estimado de Regresión (Máxima Verosimilitud)

		Error
Parámetro	Estimado	Estándar
CONSTANTE	-2,46062	0,229095
Concentración	0,00536381	0,000739081

Análisis de Desviación

Fuente	Desviación	Gl	Valor-P
Modelo	245,965	1	0,0000
Residuo	8,97851	13	0,7746
Total (corr.)	254,943	14	

Porcentaje de desviación explicado por el modelo = 96,4782

Porcentaje ajustado = 94,9093

Pruebas de Razón de Verosimilitud

Factor	Chi-Cuadrada	Gl	Valor-P
Concentración	245,965	1	0,0000

Análisis de Residuos

	Estimación	Validación
n	15	
CME	0,00592496	
MAE	0,0329628	
MAPE		
ME	-0,0177997	
MPE		

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión probit para describir la relación entre Inhibición y 1 variable(s) independiente(s). La ecuación del modelo ajustado es

Inhibición = normal(eta) en donde $\eta = -2,46062 + 0,00536381 * \text{Concentración}$

Como el valor-P de la tabla de Análisis de Desviaciones es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables, con un nivel de confianza del 95,0%. Además, el valor-P para los residuos es mayor o igual que 0,05, indicando que el modelo no es significativamente peor que el mejor modelo posible para estos datos con un nivel de confianza del 95,0% o mayor.

Esta ventana también muestra que el porcentaje de desviación de Inhibición explicado por el modelo es igual a 96,4782%. Este estadístico es similar al estadístico R-Cuadrada habitual. El porcentaje ajustado, que es más apropiado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 94,9093%.

Para determinar si el modelo puede ser simplificado, note que el valor-P más alto para las pruebas de verosimilitud es 0,0000, que pertenece a Concentración. Como el valor-P es menor que 0,05, ese término es estadísticamente significativo al nivel de confianza del 95,0%. Consecuentemente, usted probablemente no quisiera eliminar ninguna variable del modelo.

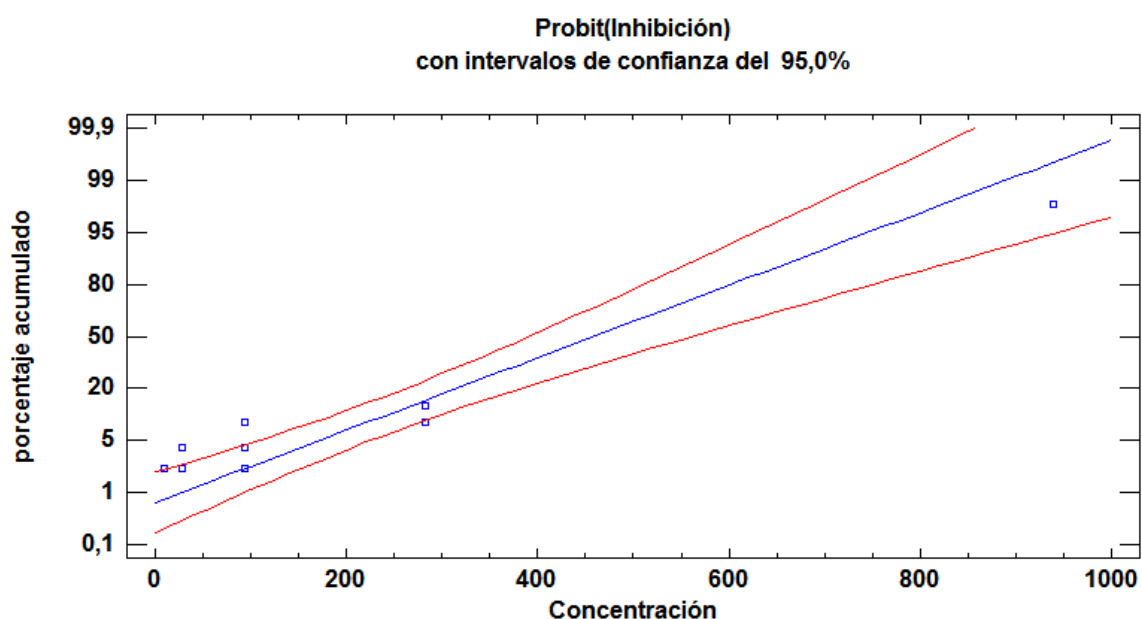
Tabla de Predicciones Inversas para Concentración

		LC Inferior 95,0%	LC Superior 95,0%
Porcentaje	Concentración	Límite Conf.	Límite Conf.
0,1	-117,384	-262,814	-27,7917
0,5	-21,4785	-135,729	52,0262
1,0	25,034	-75,0604	91,7008
2,0	75,856	-9,92797	136,209
3,0	108,101	30,5225	165,322

4,0	132,357	60,3688	187,805
5,0	152,088	84,2063	206,534
6,0	168,882	104,143	222,828
7,0	183,607	121,33	237,407
8,0	196,792	136,471	250,71
9,0	208,782	150,026	263,023
10,0	219,82	162,318	274,543
15,0	265,519	211,254	324,195
20,0	301,839	247,964	365,84
25,0	332,998	278,091	402,933
30,0	360,98	304,239	437,152
35,0	386,909	327,834	469,496
40,0	411,513	349,757	500,653
45,0	435,319	370,611	531,156
50,0	458,745	390,848	561,457
55,0	482,172	410,851	591,993
60,0	505,977	430,976	623,224
65,0	530,581	451,599	655,682
70,0	556,511	473,169	690,051
75,0	584,493	496,29	727,296
80,0	615,652	521,878	768,929
85,0	651,972	551,533	817,628
90,0	697,67	588,638	879,111
91,0	708,708	597,57	893,99
92,0	720,699	607,264	910,166
93,0	733,883	617,909	927,964
94,0	748,608	629,784	947,856
95,0	765,402	643,31	970,561
96,0	785,133	659,179	997,257
97,0	809,389	678,659	1030,11
98,0	841,634	704,511	1073,82
99,0	892,456	745,17	1142,8
99,5	938,969	782,304	1206,01
99,9	1034,87	858,692	1336,52

El StatAdvisor

Esta tabla muestra las predicciones inversas obtenidas del modelo ajustado. Las predicciones inversas indican el valor de Concentración al cual el modelo alcanza ciertos porcentajes. Por ejemplo, el valor correspondiente a $p=50\%$ (LD50) es igual a 458,745. También se muestran intervalos fiduciarios aproximados de confianza para las predicciones inversas.





ANEXO X: Análisis Probit para el cálculo de la CI_{50} del efluente sobre la germinación de las semillas de cebolla. Programa STATGRAPHICS Centurión.

Análisis Probit - Inhibición

Variable dependiente: Inhibición

Tamaños de muestra: Total

Factores: Concentración

Modelo Estimado de Regresión (Máxima Verosimilitud)

		Error
Parámetro	Estimado	Estándar
CONSTANTE	-1,40378	0,145267
Concentración	0,00704781	0,00086668

Análisis de Desviación

Fuente	Desviación	Gl	Valor-P
Modelo	196,008	1	0,0000
Residuo	6,86582	13	0,9089
Total (corr.)	202,874	14	

Porcentaje de desviación explicado por el modelo = 96,6157

Porcentaje ajustado = 94,644

Pruebas de Razón de Verosimilitud

Factor	Chi-Cuadrada	Gl	Valor-P
Concentración	196,008	1	0,0000

Análisis de Residuos

	Estimación	Validación
n	15	
CME	0,0303472	
MAE	0,0497922	
MAPE	37,9091	
ME	-0,0034821	
MPE	-18,8346	

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión probit para describir la relación entre Inhibición y 1 variable(s) independiente(s). La ecuación del modelo ajustado es

Inhibición = normal(eta) en donde $\eta = -1,40378 + 0,00704781 * \text{Concentración}$

Como el valor-P de la tabla de Análisis de Desviaciones es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables, con un nivel de confianza del 95,0%. Además, el valor-P para los residuos es mayor o igual que 0,05, indicando que el modelo no es significativamente peor que el mejor modelo posible para estos datos con un nivel de confianza del 95,0% o mayor.

Esta ventana también muestra que el porcentaje de desviación de Inhibición explicado por el modelo es igual a 96,6157%. Este estadístico es similar al estadístico R-Cuadrada habitual. El porcentaje ajustado, que es más apropiado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 94,644%.

Para determinar si el modelo puede ser simplificado, note que el valor-P más alto para las pruebas de verosimilitud es 0,0000, que pertenece a Concentración. Como el valor-P es menor que 0,05, ese término es estadísticamente significativo al nivel de confianza del 95,0%. Consecuentemente, usted probablemente no quisiera eliminar ninguna variable del modelo.

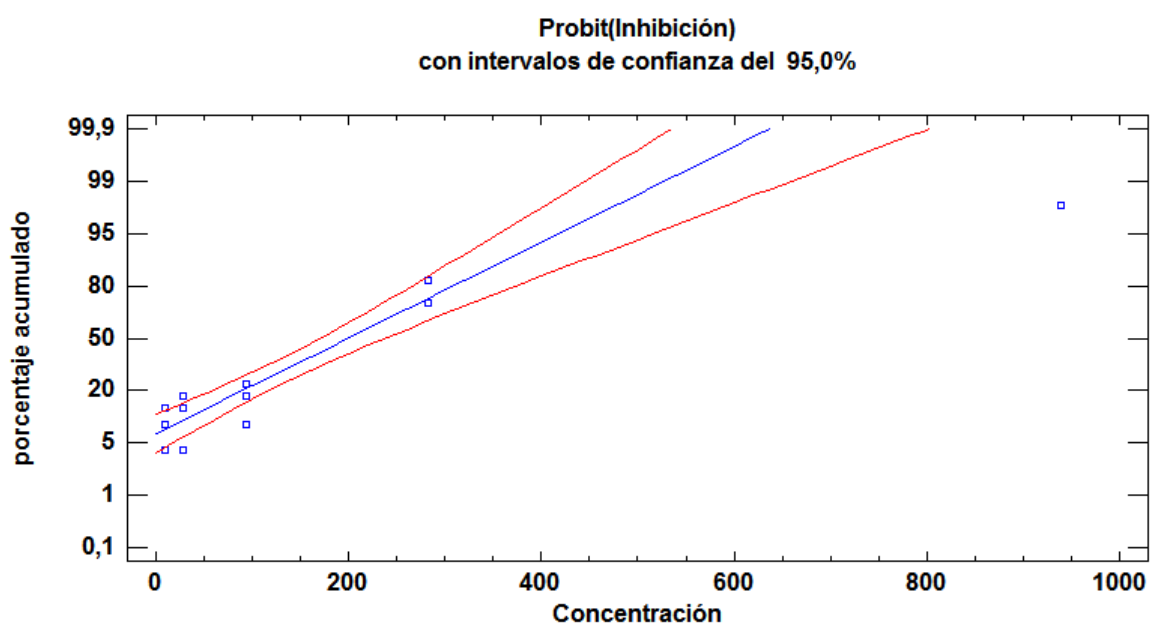
Tabla de Predicciones Inversas para Concentración

		LC Inferior 95,0%	LC Superior 95,0%
Porcentaje	Concentración	Límite Conf.	Límite Conf.
0,1	-239,29	-358,916	-164,547
0,5	-166,3	-263,71	-104,769
1,0	-130,901	-217,715	-75,5993
2,0	-92,2221	-167,667	-43,5196
3,0	-67,6819	-136,071	-23,0077

4,0	-49,2212	-112,413	-7,46788
5,0	-34,2049	-93,2557	5,26005
6,0	-21,4236	-77,0251	16,1685
7,0	-10,2169	-62,8612	25,8003
8,0	-0,182649	-50,241	34,4862
9,0	8,94311	-38,8216	42,444
10,0	17,3434	-28,3657	49,8248
15,0	52,1229	14,1993	81,1087
20,0	79,7645	46,8847	107,116
25,0	103,479	73,8116	130,542
30,0	124,774	96,9396	152,633
35,0	144,508	117,428	174,047
40,0	163,234	136,067	195,168
45,0	181,351	153,445	216,26
50,0	199,18	170,02	237,542
55,0	217,009	186,175	259,244
60,0	235,126	202,251	281,637
65,0	253,852	218,585	305,063
70,0	273,586	235,561	329,989
75,0	294,882	253,67	357,099
80,0	318,596	273,64	387,483
85,0	346,237	296,722	423,093
90,0	381,017	325,55	468,114
91,0	389,417	332,485	479,016
92,0	398,543	340,008	490,869
93,0	408,577	348,269	503,915
94,0	419,784	357,483	518,497
95,0	432,565	367,976	535,142
96,0	447,581	380,286	554,717
97,0	466,042	395,396	578,805
98,0	490,582	415,449	610,861
99,0	529,261	446,989	661,449
99,5	564,66	475,8	707,802
99,9	637,65	535,086	803,5

El StatAdvisor

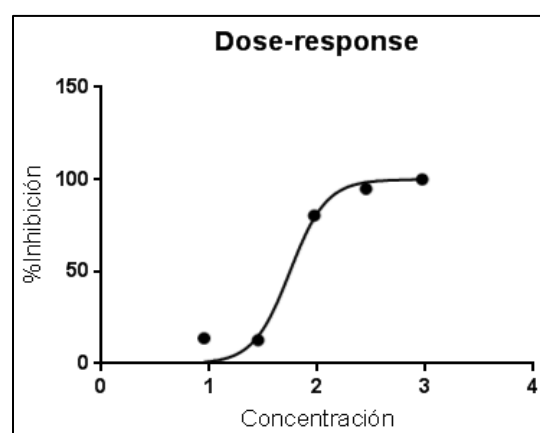
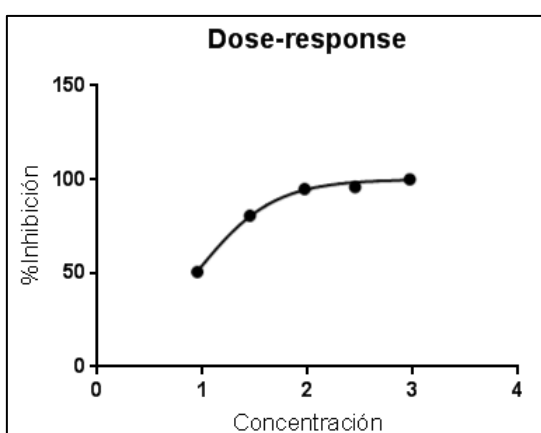
Esta tabla muestra las predicciones inversas obtenidas del modelo ajustado. Las predicciones inversas indican el valor de Concentración al cual el modelo alcanza ciertos porcentajes. Por ejemplo, el valor correspondiente a $p=50\%$ (LD50) es igual a 199,18. También se muestran intervalos fiduciarios aproximados de confianza para las predicciones inversas.





ANEXO XI: Cálculo de la CI_{50} ante la inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de lechuga frente a varias concentraciones del efluente de refinación. Programa GraphPad Prism 7.00.

Dosis-respuesta (Inhibición Raíz)		Dosis-respuesta (Inhibición Hipocotilo)	
log(agonist) vs. normalized response -- Variable slope		log(agonist) vs. normalized response -- Variable slope	
Best-fit values		Best-fit values	
LogEC50	0,9368	LogEC50	1,745
HillSlope	1,187	HillSlope	2,564
EC50	8,646	EC50	55,54
Std. Error		Std. Error	
LogEC50	0,02237	LogEC50	0,06446
HillSlope	0,07909	HillSlope	0,6362
95% CI (profile likelihood)		95% CI (profile likelihood)	
LogEC50	0,8542 to 1,002	LogEC50	1,549 to ???
HillSlope	0,9538 to 1,479	HillSlope	1,052 to +infinity
EC50	7,148 to 10,03	EC50	35,39 to ???
Goodness of Fit		Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	3	Degrees of Freedom	3
R square	0,9957	R square	0,9754
Adjusted R square	0,9943	Adjusted R square	0,9672
Absolute Sum of Squares	6,996	Absolute Sum of Squares	187
Sy.x	1,527	Sy.x	7,895
Number of points		Number of points	
# of X values	5	# of X values	5
# Y values analyzed	5	# Y values analyzed	5

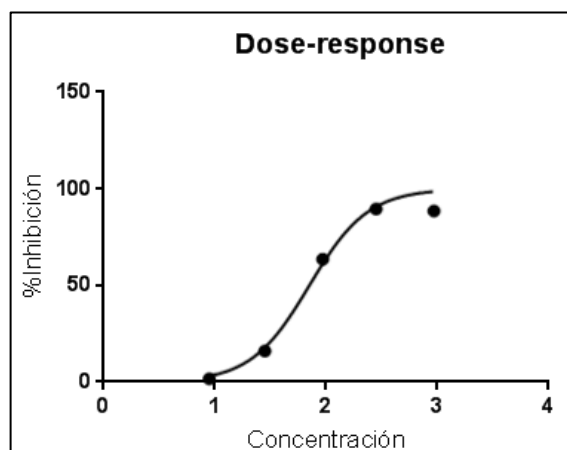
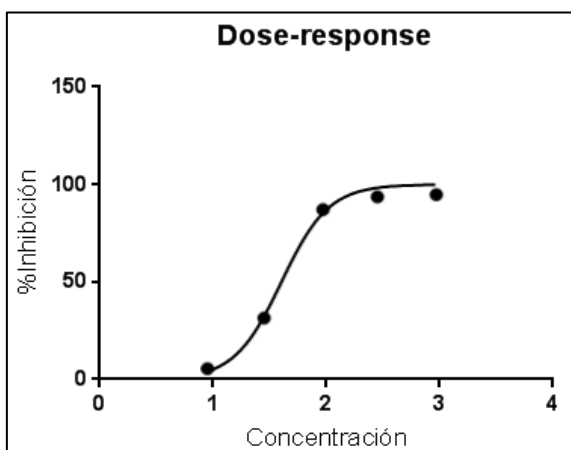




ANEXO XII: Cálculo de la CI_{50} ante la inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de lechuga frente a varias concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}). Programa GraphPad Prism 7.00.

Dosis-respuesta (Inhibición Raíz)	
log(agonist) vs. normalized response -- Variable slope	
Best-fit values	
LogEC50	1,603
HillSlope	2,085
EC50	40,05
Std. Error	
LogEC50	0,03474
HillSlope	0,2895
95% CI (profile likelihood)	
LogEC50	1,496 to 1,715
HillSlope	1,338 to 4,44
EC50	31,36 to 51,92
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	3
R square	0,9922
Adjusted R square	0,9895
Absolute Sum of Squares	53,53
Sy.x	4,224
Number of points	
# of X values	5
# Y values analyzed	5

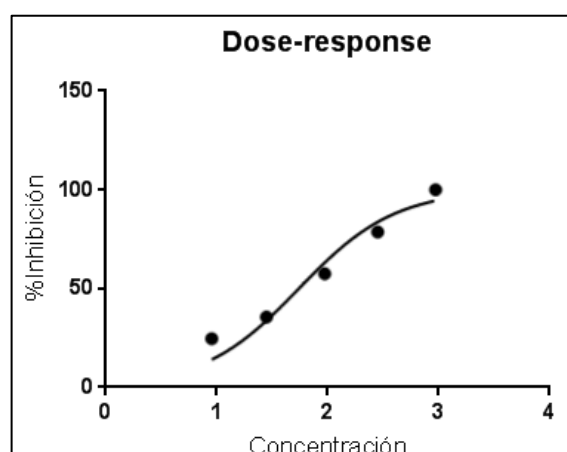
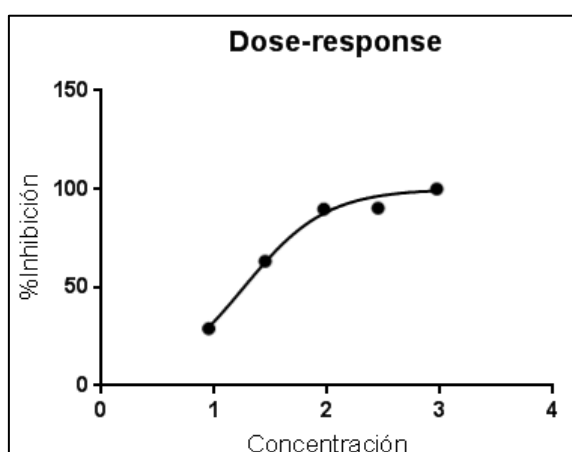
Dosis-respuesta (Inhibición Hipocotilo)	
log(agonist) vs. normalized response -- Variable slope	
Best-fit values	
LogEC50	1,85
HillSlope	1,653
EC50	70,72
Std. Error	
LogEC50	0,05494
HillSlope	0,3017
95% CI (profile likelihood)	
LogEC50	1,674 to 2,029
HillSlope	0,9311 to 5,61
EC50	47,21 to 106,9
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	3
R square	0,9832
Adjusted R square	0,9776
Absolute Sum of Squares	112,5
Sy.x	6,123
Number of points	
# of X values	5
# Y values analyzed	5





ANEXO XIII: Cálculo de la CI_{50} ante la inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de cebolla frente a varias concentraciones del efluente de refinación. Programa GraphPad Prism 7.00.

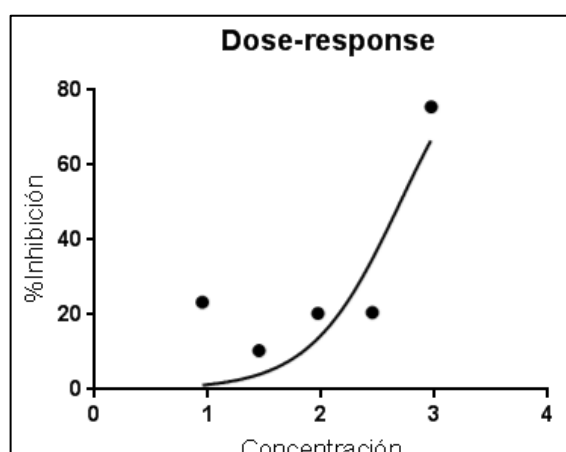
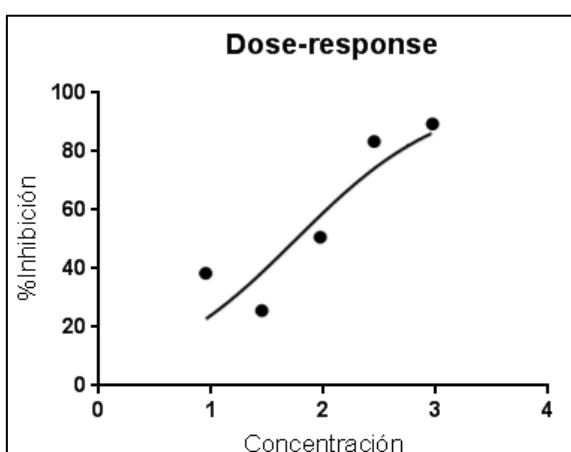
Dosis-respuesta (Inhibición Raíz)		Dosis-respuesta (Inhibición Hipocotilo)	
log(agonist) vs. normalized response -- Variable slope		log(agonist) vs. normalized response -- Variable slope	
Best-fit values		Best-fit values	
LogEC50	1,26	LogEC50	1,789
HillSlope	1,198	HillSlope	0,8117
EC50	18,19	EC50	61,51
Std. Error		Std. Error	
LogEC50	0,0419	LogEC50	0,08244
HillSlope	0,1413	HillSlope	0,132
95% CI (profile likelihood)		95% CI (profile likelihood)	
LogEC50	1,116 to 1,39	LogEC50	1,492 to 1,98
HillSlope	0,8069 to 1,796	HillSlope	0,4764 to 1,349
EC50	13,07 to 24,54	EC50	31,05 to 95,46
Goodness of Fit		Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	3	Degrees of Freedom	3
R square	0,9869	R square	0,9467
Adjusted R square	0,9826	Adjusted R square	0,9556
Absolute Sum of Squares	43,36	Absolute Sum of Squares	202
Sy.x	3,802	Sy.x	7,107
Number of points		Number of points	
# of X values	5	# of X values	5
# Y values analyzed	5	# Y values analyzed	5



ANEXO XIV: Cálculo de la CI_{50} ante la inhibición de la raíz y del hipocotilo de las semillas de cebolla frente a varias concentraciones del tóxico de referencia (Zn^{2+}). Programa GraphPad Prism 7.00.

Dosis-respuesta (Inhibición Raíz)	
log(agonist) vs. normalized response -- Variable slope	
Best-fit values	
LogEC50	1,914
HillSlope	0,6585
EC50	82
Std. Error	
LogEC50	0,2049
HillSlope	0,2326
95% CI (profile likelihood)	
LogEC50	-0,3369 to 2,496
HillSlope	0,07699 to 4,179
EC50	0,4603 to 313,4
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	3
R square	0,819
Adjusted R square	0,7586
Absolute Sum of Squares	562,9
Sy.x	13,7
Number of points	
# of X values	5
# Y values analyzed	5

Dosis-respuesta (Inhibición Hipocotilo)	
log(agonist) vs. normalized response -- Variable slope	
Best-fit values	
LogEC50	2,75
HillSlope	1,102
EC50	562,34
Std. Error	
LogEC50	0,202
HillSlope	0,5836
95% Confidence Intervals	
LogEC50	2,052 to 3,338
HillSlope	-0,7551 to 2,959
EC50	112,8 to 2177
Goodness of Fit	
Degrees of Freedom	3
R square	0,6802
Adjusted R square	0,5736
Absolute Sum of Squares	858,3
Sy.x	16,91
Number of points	
# of X values	5
# Y values analyzed	5





ANEXO XV: Resultados del análisis estadístico de normalidad (Kolmogorov-Smirnov) y prueba de hipótesis (H de Kruskal-Wallis) para las semillas de lechuga expuestas al efluente y al Zn^{2+} .

Efluente

Pruebas de normalidad^{c,d}

		Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Radícula_Lactuca_Eflu	Concentración						
	Ctrl. Negativo	,067	60	,200 [*]	,989	60	,883
	9mg/L	,081	60	,200 [*]	,982	60	,516
	28mg/L	,192	60	,000	,915	60	,000
	94mg/L	,499	60	,000	,438	60	,000
	282mg/L	,252	60	,000	,808	60	,000
Hipocotilo_Lactuca_Eflu	Ctrl. Negativo	,082	60	,200 [*]	,989	60	,875
	9mg/L	,138	60	,006	,969	60	,136
	28mg/L	,195	60	,000	,834	60	,000
	94mg/L	,130	60	,013	,945	60	,009
	282mg/L	,529	60	,000	,308	60	,000

*. Este es un límite inferior de la significación verdadera.

a. Corrección de la significación de Lilliefors

c. Radícula_Lactuca_Eflu es una constante cuando Concentración = 940mg/L y se ha desestimado.

d. Hipocotilo_Lactuca_Eflu es una constante cuando Concentración = 940mg/L y se ha desestimado.

Zn^{2+}

Pruebas de normalidad

		Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Radícula_Lactuca_Zn	Ctrl. Negativo	,092	60	,200 [*]	,956	60	,030
	9mg/L	,118	60	,038	,970	60	,143
	28mg/L	,117	60	,039	,968	60	,113
	94mg/L	,169	60	,000	,951	60	,017
	282mg/L	,217	60	,000	,887	60	,000
	940mg/L	,332	60	,000	,738	60	,000
Hipocotilo_Lactuca_Zn	Ctrl. Negativo	,120	60	,031	,935	60	,003
	9mg/L	,138	60	,006	,866	60	,000
	28mg/L	,150	60	,002	,873	60	,000
	94mg/L	,085	60	,200 [*]	,981	60	,458
	282mg/L	,243	60	,000	,861	60	,000
	940mg/L	,496	60	,000	,492	60	,000

*. Este es un límite inferior de la significación verdadera.

a. Corrección de la significación de Lilliefors

Para un tamaño de muestra mayor a 50 datos consideramos los resultados la prueba de Kolmogorov-Smirnov, los cuales indican que no se cumple la distribución normal, tanto en las pruebas con el efluente como en las realizadas con el Zn^{2+} . Por ende se aplicaron las pruebas no paramétricas en los análisis de datos.

Para las pruebas de kruskal-Wallis se plantearon las siguientes hipótesis nulas:

Resumen de prueba de hipótesis

	Hipótesis nula	Test	Sig.	Decisión
1	La distribución de Radícula_Lactuca_Eflu es la misma entre las categorías de Concentración.	Prueba Kruskal-Wallis de muestras independientes	,000	Rechazar la hipótesis nula.
2	La distribución de Hipocotilo_Lactuca_Eflu es la misma entre las categorías de Concentración.	Prueba Kruskal-Wallis de muestras independientes	,000	Rechazar la hipótesis nula.

Se muestran las significancias asintóticas. El nivel de significancia es ,05.

Estadísticos de contraste^{a,b}

	Radícula_Lactuca_Eflu	Hipocotilo_Lactuca_Eflu
Chi-cuadrado	329,774	310,244
gl	5	5
Sig. asintót.	,000	,000

a. Prueba de Kruskal-Wallis

b. Variable de agrupación: Concentración

Resumen de prueba de hipótesis

	Hipótesis nula	Test	Sig.	Decisión
1	La distribución de Radícula_Lactuca_Zn es la misma entre las categorías de Concentración.	Prueba Kruskal-Wallis de muestras independientes	,000	Rechazar la hipótesis nula.
2	La distribución de Hipocotilo_Lactuca_Zn es la misma entre las categorías de Concentración.	Prueba Kruskal-Wallis de muestras independientes	,000	Rechazar la hipótesis nula.

Se muestran las significancias asintóticas. El nivel de significancia es ,05.

Estadísticos de contraste^{a,b}

	Radícula_Lactuca_Zn	Hipocotilo_Lactuca_Zn
Chi-cuadrado	288,944	299,162
gl	5	5
Sig. asintót.	,000	,000

a. Prueba de Kruskal-Wallis

b. Variable de agrupación: Concentración

Según los resultados de las pruebas de kruskal-Wallis se determinó que $p < 0,05$, por lo que se rechaza la hipótesis nula y se comprueba de que existen diferencias significativas entre los grupos contrastados tanto para el caso con el efluente como para el Zn^{2+} .

ANEXO XVI: Resultados del análisis estadístico de normalidad (Kolmogorov-Smirnov) y prueba de hipótesis (H de Kruskal-Wallis) para las semillas de cebolla expuestas al efluente y al Zn^{2+} .

Efluente

Pruebas de normalidad^{b,d}

		Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Radícula_Allium_Eflu	Ctrl. Negativo	,116	60	,042	,946	60	,010
	9mg/L	,113	60	,056	,950	60	,016
	28mg/L	,115	60	,045	,947	60	,012
	94mg/L	,258	60	,000	,859	60	,000
	282mg/L	,444	60	,000	,587	60	,000
Hipocotilo_Allium_Eflu	Ctrl. Negativo	,183	60	,000	,909	60	,000
	9mg/L	,093	60	,200 [*]	,955	60	,028
	28mg/L	,097	60	,200 [*]	,947	60	,011
	94mg/L	,215	60	,000	,886	60	,000
	282mg/L	,533	60	,000	,319	60	,000

*. Este es un límite inferior de la significación verdadera.

a. Corrección de la significación de Lilliefors

b. Radícula_Allium_Eflu es una constante cuando Concentración = 940mg/L y se ha desestimado.

d. Hipocotilo_Allium_Eflu es una constante cuando Concentración = 940mg/L y se ha desestimado.

Zn^{2+}

Pruebas de normalidad

		Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Radícula_Allium_Zn	Concentración						
	Ctrl. Negativo	,139	60	,005	,924	60	,001
	9mg/L	,198	60	,000	,792	60	,000
	28mg/L	,166	60	,000	,867	60	,000
	94mg/L	,190	60	,000	,858	60	,000
	282mg/L	,307	60	,000	,757	60	,000
	940mg/L	,265	60	,000	,851	60	,000
Hipocotilo_Allium_Zn	Ctrl. Negativo	,159	60	,001	,924	60	,001
	9mg/L	,193	60	,000	,825	60	,000
	28mg/L	,142	60	,004	,902	60	,000
	94mg/L	,204	60	,000	,881	60	,000
	282mg/L	,192	60	,000	,861	60	,000
	940mg/L	,209	60	,000	,830	60	,000

a. Corrección de la significación de Lilliefors

Los resultados la prueba de Kolmogorov-Smirnov indican que no se cumple la distribución normal, tanto en las pruebas con el efluente como en las realizadas con el Zn^{2+} . Por ende se aplicaron las pruebas no paramétricas en los análisis de datos.

Para las pruebas de kruskal-Wallis se plantearon las siguientes hipótesis nulas:

Resumen de prueba de hipótesis

	Hipótesis nula	Test	Sig.	Decisión
1	La distribución de Radícula_Allium_Eflu es la misma entre las categorías de Concentración.	Prueba Kruskal-Wallis de muestras independientes	,000	Rechazar la hipótesis nula.
2	La distribución de Hipocotilo_Allium_Eflu es la misma entre las categorías de Concentración.	Prueba Kruskal-Wallis de muestras independientes	,000	Rechazar la hipótesis nula.

Se muestran las significancias asintóticas. El nivel de significancia es ,05.

Estadísticos de contraste^{a,b}

	Radícula_Allium_Eflu	Hipocotilo_Allium_Eflu
Chi-cuadrado	243,748	221,519
gl	5	5
Sig. asintót.	,000	,000

a. Prueba de Kruskal-Wallis

b. Variable de agrupación: Concentración

Resumen de prueba de hipótesis

	Hipótesis nula	Test	Sig.	Decisión
1	La distribución de Radícula_Allium_Zn es la misma entre las categorías de Concentración.	Prueba Kruskal-Wallis de muestras independientes	,000	Rechazar la hipótesis nula.
2	La distribución de Hipocotilo_Allium_Zn es la misma entre las categorías de Concentración.	Prueba Kruskal-Wallis de muestras independientes	,000	Rechazar la hipótesis nula.

Se muestran las significancias asintóticas. El nivel de significancia es ,05.

Estadísticos de contraste^{a,b}

	Radícula_Allium_Zn	Hipocotilo_Allium_Zn
Chi-cuadrado	105,631	67,702
gl	5	5
Sig. asintót.	,000	,000

a. Prueba de Kruskal-Wallis

b. Variable de agrupación: Concentración

Según los resultados de la prueba de kruskal-Wallis se determinó que $p < 0,05$, por lo que se rechaza la hipótesis nula y se comprueba de que existen diferencias significativas entre los grupos contrastados tanto para los ensayos con el efluente como para el Zn^{2+} .

ANEXO XVII: Resultados del análisis estadístico de comparación de datos entre concentraciones del efluente y del tóxico de referencia (control positivo), para las semillas de lechuga. Prueba de Mann-Whitney.

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
	Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		
Radicula_Lactuca	9mg/L Efluente	60	36,55	2193,00	U de Mann-Whitney	363,000
	9mg/L Zn ²⁺	60	84,45	5067,00	W de Wilcoxon	2193,000
	Total	120			Z	-7,548
Hipocotilo_Lactuca	9mg/L Efluente	60	79,97	4798,00	Sig. asintót. (bilateral)	,000
	9mg/L Zn ²⁺	60	41,03	2462,00		
	Total	120				

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
	Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		
Radicula_Lactuca	28mg/L Efluente	60	33,08	1984,50	U de Mann-Whitney	154,500
	28mg/L Zn ²⁺	60	87,93	5275,50	W de Wilcoxon	1984,500
	Total	120			Z	-8,652
Hipocotilo_Lactuca	28mg/L Efluente	60	72,18	4331,00	Sig. asintót. (bilateral)	,000
	28mg/L Zn ²⁺	60	48,82	2929,00		
	Total	120				

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
	Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		
Radicula_Lactuca	94mg/L Efluente	60	33,85	2031,00	U de Mann-Whitney	201,000
	94mg/L Zn ²⁺	60	87,15	5229,00	W de Wilcoxon	2031,000
	Total	120			Z	-8,851
Hipocotilo_Lactuca	94mg/L Efluente	60	40,43	2425,50	Sig. asintót. (bilateral)	,000
	94mg/L Zn ²⁺	60	80,58	4834,50		
	Total	120				

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
	Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		
Radicula_Lactuca	282mg/L Efluente	60	45,52	2731,00	U de Mann-Whitney	901,000
	282mg/L Zn ²⁺	60	75,48	4529,00	W de Wilcoxon	2731,000
	Total	120			Z	-4,985
Hipocotilo_Lactuca	282mg/L Efluente	60	33,63	2018,00	Sig. asintót. (bilateral)	,000
	282mg/L Zn ²⁺	60	87,37	5242,00		
	Total	120				

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
	Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		
Radicula_Lactuca	940mg/L Efluente	60	36,50	2190,00	U de Mann-Whitney	360,000
	940mg/L Zn ²⁺	60	84,50	5070,00	W de Wilcoxon	2190,000
	Total	120			Z	-8,654
Hipocotilo_Lactuca	940mg/L Efluente	60	55,00	3300,00	Sig. asintót. (bilateral)	,000
	940mg/L Zn ²⁺	60	66,00	3960,00		
	Total	120				

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
	Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		
Radicula_Lactuca	Ctrl. Negativo Efluente	60	61,31	3678,50	U de Mann-Whitney	1751,500
	Ctrl. Negativo Zn ²⁺	60	59,69	3581,50	W de Wilcoxon	3581,500
	Total	120			Z	-,255
Hipocotilo_Lactuca	Ctrl. Negativo Efluente	60	70,22	4213,00	Sig. asintót. (bilateral)	,799
	Ctrl. Negativo Zn ²⁺	60	50,78	3047,00		
	Total	120				

a. Variable de agrupación: Concentración

ANEXO XVIII: Resultados del análisis estadístico de comparación de datos entre concentraciones del efluente y del tóxico de referencia (control positivo), para las semillas de cebolla. Prueba de Mann-Whitney.

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		Radícula_Allium	Hipocotilo_Allium
Radícula_Allium 9mg/L Efluente	60	67,53	4052,00	U de Mann-Whitney	1378,000	1557,000
9mg/L Zn2+	60	53,47	3208,00	W de Wilcoxon	3208,000	3387,000
Total	120			Z	-2,221	-1,279
Hipocotilo_Allium 9mg/L Efluente	60	64,55	3873,00	Sig. asintót. (bilateral)	,026	,201
9mg/L Zn2+	60	56,45	3387,00			
Total	120					

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		Radícula_Allium	Hipocotilo_Allium
Radícula_Allium 28mg/L Efluente	60	54,60	3276,00	U de Mann-Whitney	1446,000	1557,500
28mg/L Zn2+	60	66,40	3984,00	W de Wilcoxon	3276,000	3387,500
Total	120			Z	-1,865	-1,277
Hipocotilo_Allium 28mg/L Efluente	60	56,46	3387,50	Sig. asintót. (bilateral)	,062	,201
28mg/L Zn2+	60	64,54	3872,50			
Total	120					

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		Radícula_Allium	Hipocotilo_Allium
Radícula_Allium 94mg/L Efluente	60	42,84	2570,50	U de Mann-Whitney	740,500	1100,500
94mg/L Zn2+	60	78,16	4689,50	W de Wilcoxon	2570,500	2930,500
Total	120			Z	-5,659	-3,712
Hipocotilo_Allium 94mg/L Efluente	60	48,84	2930,50	Sig. asintót. (bilateral)	,000	,000
94mg/L Zn2+	60	72,16	4329,50			
Total	120					

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		Radícula_Allium	Hipocotilo_Allium
Radícula_Allium 282mg/L Efluente	60	41,60	2496,00	U de Mann-Whitney	666,000	571,000
282mg/L Zn2+	60	79,40	4764,00	W de Wilcoxon	2496,000	2401,000
Total	120			Z	-6,317	-7,287
Hipocotilo_Allium 282mg/L Efluente	60	40,02	2401,00	Sig. asintót. (bilateral)	,000	,000
282mg/L Zn2+	60	80,98	4859,00			
Total	120					

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		Radícula_Allium	Hipocotilo_Allium
Radícula_Allium 940mg/L Efluente	60	37,00	2220,00	U de Mann-Whitney	390,000	540,000
940mg/L Zn2+	60	84,00	5040,00	W de Wilcoxon	2220,000	2370,000
Total	120			Z	-8,479	-7,786
Hipocotilo_Allium 940mg/L Efluente	60	39,50	2370,00	Sig. asintót. (bilateral)	,000	,000
940mg/L Zn2+	60	81,50	4890,00			
Total	120					

a. Variable de agrupación: Concentración

Rangos				Estadísticos de contraste ^a		
Concentración	N	Rango promedio	Suma de rangos		Radícula_Allium	Hipocotilo_Allium
Radícula_Allium Ctrl. Negativo Efluente	60	56,90	3414,00	U de Mann-Whitney	1584,000	1586,000
Ctrl. Negativo Zn2+	60	64,10	3846,00	W de Wilcoxon	3414,000	3416,000
Total	120			Z	-1,137	-1,128
Hipocotilo_Allium Ctrl. Negativo Efluente	60	56,93	3416,00	Sig. asintót. (bilateral)	,256	,259
Ctrl. Negativo Zn2+	60	64,07	3844,00			
Total	120					

a. Variable de agrupación: Concentración

ANEXO XIX: resultados de la caracterización físico-química de la zeolita y del efluente de refinación y lecturas de las concentraciones finales de Cu y Pb obtenidas en la evaluación de los parámetros de adsorción.



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

"Impulsando la Sociedad del Conocimiento"

www.espol.edu.ec

Química

INFORME DE ANALISIS IA-176-2016

1. Información general

SOLICITUD DE ANALISIS	UD - 176 - 2016		
FECHA DEL INFORME	3 de mayo de 2016		
Datos del Cliente			
NOMBRE DEL CLIENTE	Ing. Jairo Vallejo		
NOMBRE DE LA EMPRESA	MINERA JAIRO VALLEJO CIA. LTDA.		
DIRECCIÓN	Julio Tenorio Lasso S/N y Av. 24 de Mayo		
TELÉFONO	07-4102232		
Datos de la muestra/ensayo			
TIPO DE MUESTRA	Fertilizante		
DATOS DEL MUESTREO	Realizado por el cliente		
LUGAR DE MUESTREO			
FECHA DE MUESTREO			
FECHA/HORA DE RECEPCIÓN DE LA	15 de abril de 2016	Hora:	08h57
FECHA DE ENSAYO	Inicio: 15-abr-2016	Fin:	2-may-2016
CONDICIONES AMBIENTALES	Temperatura (°C): 26°C	Humedad (%):	46% HR

2. Resultados

CODIGO DEL CLIENTE	CODIGO CSA	*DIFRACTOMETRIA POR RAYOS X		
		Nombre del compuesto	Fórmula química	SemiQuant %
ZEOLITA "MINERA JAIRO VALLEJO"	CSA-0509-2016	Clinoptilolite	KNa2CA2(Si29Al7)O72 124H2O	64,0
		Mordenite	(Na2,Ca,K2)Al2S11O2 47H2O	20,4
		Amorfo	----	15,6
		Total		100,0
EQUIPO USADO		Difractómetro Panalytical-XPertPro		

Observaciones:

* Ensayo subcontratado

M. Sc. Jerry Landivar Zambrano
Director de Laboratorio C.S.A.



Ing. Ar. Jonathan Castro Lara
Jefe de Laboratorio C.S.A.

Notas: 1. Los resultados solo se refieren a la muestra presentada al ensayo.

2. El presente informe no debe ser reproducido, excepto en forma total, sin la aprobación escrita del laboratorio.

Laboratorio de Ensayos
Metrológicos y de
Materiales
LEMAT-ESPOL

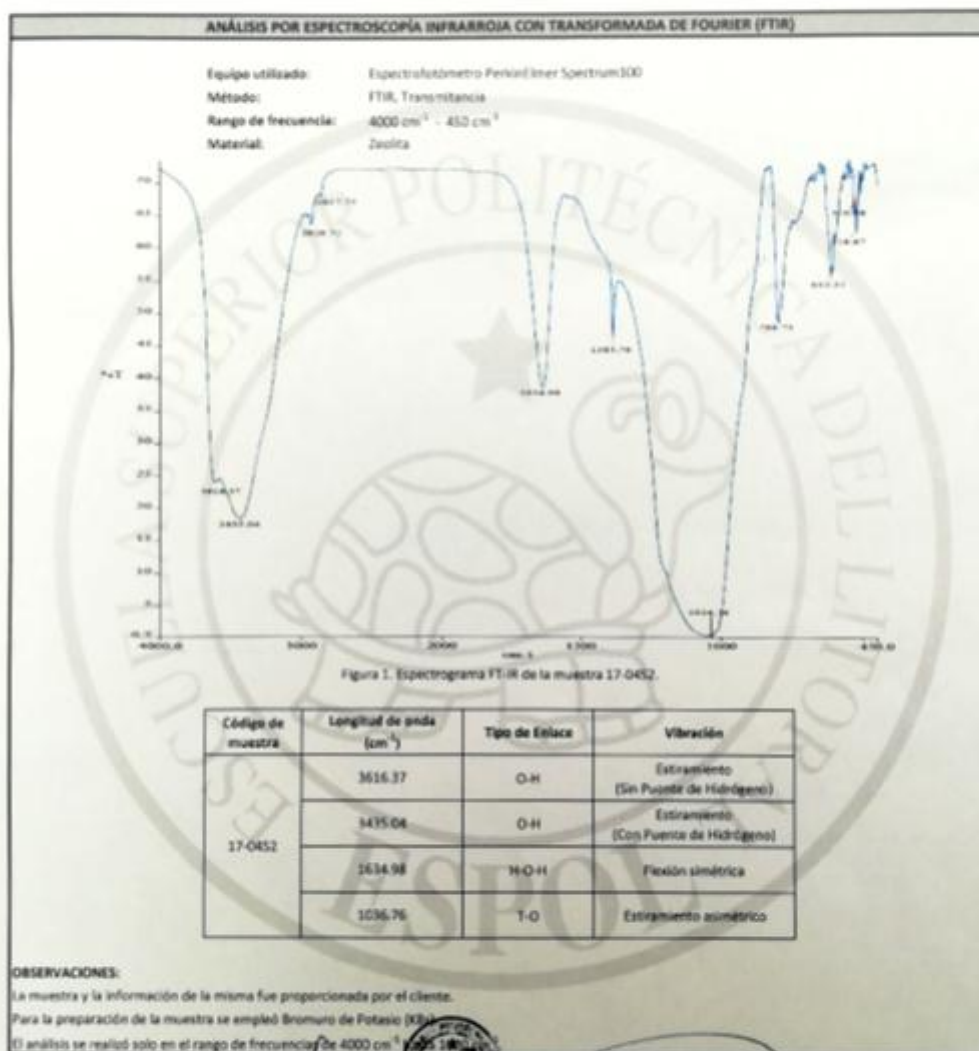


INFORME DE ENSAYOS/
CERTIFICADO DE
CALIBRACIÓN

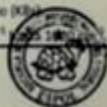
Edición: 3

Página: 2 de 2
Nº Informe: 17-166

Fecha de emisión: 19/06/2017
Número de Orden: 07-1183-17



Rodrigo Perlaqui B.
Ing. Rodrigo Perlaqui B.
Dirección Técnica (e)



LEMAT
Laboratorio de Ensayos
Metrológicos y de Materiales

Diego Tiscano P.
Ing. Diego Tiscano P.
Dirección de Calidad

NOTA: Las opiniones, interpretaciones, inspecciones, etc., que se indiquen en este informe se encuentran fuera del alcance de acreditación del SAE.

LOS RESULTADOS DECLARADOS EN ESTE INFORME SE REFIEREN ÚNICAMENTE A LOS OBJETOS ENSAYADOS O CALIBRADOS.

Se prohíbe la reproducción total o parcial del presente informe, salvo aprobación escrita del LEMAT.

Cuenca, Cuenca "García Galdames" Km. 36.3 vía provincial, congreso a la Caba. Tumbes Cuenca

Tel: (091-4228625) - Teléfono: 2288373

E-mail: lemat@espol.edu.ec

MC2261-09

-8-

LABORATORIO DE SANEAMIENTO Panamericana Norte Km. 5 y 1/2 - Cuenca Telf. 4175557 - 4175568	Laboratorio de Ensayo Acreditado por el OAE con Acreditación N° OAE LE 2C 06-004	INFORME DE RESULTADOS Página 1 de 1
---	---	---

FECHA: 2017/05/03

INFORME N°: 171/17

CLIENTE

NOMBRE: ING. PABLO VALDEZ PADRON
DIRECCIÓN: Paseo 3 de noviembre 186 - Cuenca

MUESTRA

CODIGO: 171/01/17
DESCRIPCIÓN: Efluente de proceso
PROCEDENCIA: Joyería Sector Chola Cuencana
FECHA DE RECEPCIÓN: 2017/04/26
ENTREGADAS POR: Ing. Pablo Valdez

RESULTADOS

PARAMETRO	METODO	FECHA REALIZACION	UNIDADES	EFLUENTE DE PROCESO 171/01/17
CADMIO	PEE/A.S/AI/04	2017/04/26	µg/l	2300.7
PLOMO	PEE/A.S/AI/04	2017/04/26	µg/l	87340.0
ZINC *	SM/3120/CP	2017/04/26	µg/l	1104950.0

SM: STANDARD METHODS, Edición 22

PARAMETRO	PLOMO	CADMIO
INCERTIDUMBRE	3.3 % (95 %, k=1.96)	2.8 % (95 %, k=1.96)

Atentamente,



Bioq. María José Chérrez T.
RESPONSABLE DEL LABORATORIO

- Los resultados contenidos en el presente informe solo afectan a los objetos sometidos al ensayo.
- Este informe no deberá reproducirse parcialmente sin la aprobación por escrito del laboratorio.
- "Los ensayos marcados con (*) NO están incluidos en el alcance de la acreditación del SAE"

MC0406-13

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Metales y No Metales UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1290 Hoja 1 de 1
---	------------------------------	----------------------------

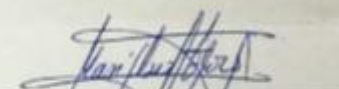
CLIENTE: PABLO VALDEZ
MUESTRA: AGUA (1)
FECHA: 2016-12-14

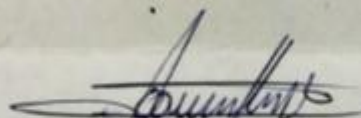
ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Pb mg/L
Agua de Minería	975,78

OBSERVACIONES:

1. Método: digestión ácida y lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2016-12-08


 Responsable Área Metales


 Director CESEMIN

cc. archivo
 mfv

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del **CESEMIN**.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzato- Telefax: (07) 4089561 Email: csemin@ucuenca.edu.ec
 Cuenca - Ecuador
<http://rai.ucuenca.edu.ec/csemin/>

LABORATORIO DE SANEAMIENTO Panamericana Norte Km. 5 y 1/2 – Cuenca Telf. 4175557 - 4175568	Laboratorio de Ensayo Acreditado por el OAE con Acreditación N° OAE LE 2C 06-004	INFORME DE RESULTADOS Página 1 de 1
---	---	---

FECHA: 2017/03/24

INFORME N° 110/17

CLIENTE

NOMBRE: SR. PABLO VALDEZ PADRON
 DIRECCIÓN: Paseo 3 de Noviembre 1-86

MUESTRA

CÓDIGO: 110/01/17
 DESCRIPCIÓN: Efluente de proceso
 PROCEDENCIA: Industria
 FECHA DE RECEPCIÓN: 2017/03/17
 ENTREGADAS POR: Sr. Pablo Valdez

RESULTADOS

PARAMETRO	METODO	FECHA REALIZACION	UNIDADES	Efluente de proceso 110/01/17
ALCALINIDAD TOTAL *	SM 2320 B	2017/03/17	mgCaCO ₃ /l	0
CIANURO LIBRE*	SM 4500 CN D	2017/03/17	mg/l	Interferencia
CONDUCTIVIDAD *	SM 2510 B	2017/03/17	uS/cm	77000
DBO5 *	PEE/LS/FQ/01	2017/03/17 2017/03/22	mg/l	Interferencia
DQO	PEE/LS/FQ/06	2017/03/17	mg/l	2464
OXIGENO DISUELTO *	SM 4500 O-G	2017/03/17	mg/l	0
pH *	PEE/LS/FQ/07	2017/03/17		0.8
SÓLIDOS SEDIMENTABLES *	SM 2540 F	2017/03/17	ml/l	0
SÓLIDOS TOTALES *	PEE/LS/FQ/05	2017/03/17	mg/l	50703
TURBIDIDAD *	SM 2130 B	2017/03/17	NTU	345
COBRE *	PEE/LS/AL/04	2017/03/17	mg/l	8764.8

SM: STANDARD METHODS, Edición 22

PARAMETRO	DBO5	DQO (H18)	DQO (H18)	SÓLIDOS TOTALES
INCERTIDUMBRE	18.12 % (95 %, k=1.96)	12.7 % (95 %, k=1.96)	13.00 % (95 %, k=1.96)	17.21 % (95 %, k=1.96)

PARAMETRO	COBRE
INCERTIDUMBRE	1.44 % (95 %, k=2.00)

pH
1.03 % (95 %, k=2.00)

Atentamente,

Ing. Diego Arce Torres
 RESPONSABLE DEL LABORATORIO (E)

- Los resultados contenidos en el presente informe solo afectan a los objetos sometidos al ensayo.
- Este informe no deberá reproducirse parcialmente sin la aprobación por escrito del laboratorio.
- "Los ensayos marcados con (*) NO están incluidos en el alcance de la acreditación del SAE"

MC0406-13

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Metales y No Metales UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1498-1505 Hoja 1 de 1
---	------------------------------	---------------------------------

CLIENTE: Pablo Valdez

MUESTRA: LÍQUIDO (8) DE TESIS ENSAYO TOXICOLÓGICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINACIÓN DE ORO Y LA POSIBLE REMOCIÓN DE METALES PESADOS COBRE (Cu) Y PLOMO (Pb) MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITA NATURAL.

FECHA: 2017-09-13

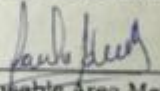
ANÁLISIS QUÍMICO

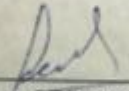
MUESTRA	Pb mg/L
MUESTRA 1	9,56
MUESTRA 2	1,28
MUESTRA 3	0,87
MUESTRA 4	1,14

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 5	67,27
MUESTRA 6	62,60
MUESTRA 7	57,40
MUESTRA 8	34,86

OBSERVACIONES:

1. Método: Lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2017-09-08


Responsable Area Metales


Director CESEMIN

cc. archivo
mig

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balazín - Teléfono: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
 Cuenca - Ecuador
<http://vau.cuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Materiales, Medicamentos y Alimentos UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1506-1513 Hoja 1 de 1
---	------------------------------	---------------------------------

CLIENTE: Pablo Valdez

MUESTRA: LÍQUIDO (8) DE TESIS ENSAYO TOXICOLÓGICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINACIÓN DE ORO Y LA POSIBLE REMOCIÓN DE METALES PESADOS COBRE (Cu) Y PLOMO (Pb) MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITA NATURAL.

FECHA: 2017-09-19

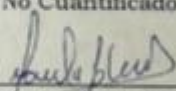
ANÁLISIS QUÍMICO

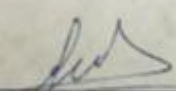
MUESTRA	Pb mg/L
MUESTRA 1	14,32
MUESTRA 2	3,04
MUESTRA 3	0,31
MUESTRA 4	N.C.

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 5	70,33
MUESTRA 6	64,13
MUESTRA 7	60,40
MUESTRA 8	48,81

OBSERVACIONES:

1. Método: Lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2017-09-14
3. N.C. No Cuantificado


Responsable Área Metales


Director CESEMIN

cc. archivo
mig

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
Este informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzán- Telefax: (07) 4089501 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
Cuenca - Ecuador
<http://www.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN Centro de Estudios y Análisis de Materiales, Metales y Medio Ambiente UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1514-1521 Hoja 1 de 1
--	------------------------------	---------------------------------

CLIENTE: Pablo Valdez

MUESTRA: LÍQUIDO (8) DE TESIS ENSAYO TOXICOLÓGICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINACIÓN DE ORO Y LA POSIBLE REMOCIÓN DE METALES PESADOS COBRE (Cu) Y PLOMO (Pb) MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITA NATURAL.

FECHA: 2017-09-25

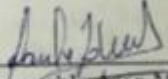
ANÁLISIS QUÍMICO

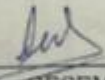
MUESTRA	Pb mg/L
MUESTRA 1	N.C.
MUESTRA 2	N.C.
MUESTRA 3	N.C.
MUESTRA 4	N.C.

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 5	48,67
MUESTRA 6	36,93
MUESTRA 7	29,67
MUESTRA 8	21,12

OBSERVACIONES:

1. Método: Lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2017-09-21
3. N.C. No Cuantificado
4. Límite de detección (Plomo): 0.15 mg/L


Responsable Área Metales


Director CESEMIN

cc. archivo
mig

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balsaño. Teléfonos: (07) 4089561
Cuenca - Ecuador
<http://salamanca.edu.ec/cesemin/>

Email: cesemin@ucuenca.edu.ec

 CESEMIN Centro de Estudios y Análisis de Materiales y Medio Ambiente UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1522-1529 Hoja 1 de 1
---	------------------------------	---------------------------------

CLIENTE: Pablo Valdez

MUESTRA: LÍQUIDO (B) DE TESIS ENSAYO TOXICOLÓGICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINACIÓN DE ORO Y LA POSIBLE REMOCIÓN DE METALES PESADOS COBRE (Cu) Y PLOMO (Pb) MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITA NATURAL.

FECHA: 2017-09-25

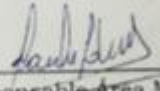
ANÁLISIS QUÍMICO

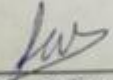
MUESTRA	Pb mg/L
MUESTRA 1P	0,67
MUESTRA 2P	40,30
MUESTRA 3P	60,67
MUESTRA 4P	154,93

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 5C	21
MUESTRA 6C	132
MUESTRA 7C	216
MUESTRA 8C	265,20

OBSERVACIONES:

1. Método: Lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2017-09-21


Responsable Área Metales


Director CESEMIN

cc. archivo
mig

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
Este informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzán- Teléfax: (07) 4089561
Cuenca - Ecuador

Email: cesemin@ucuenca.edu.ec

<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Insumos, Materiales y Medio Ambiente UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1533-1541 Hoja 1 de 1
---	------------------------------	---------------------------------

CLIENTE: Pablo Valdez

MUESTRA: LÍQUIDO (9) DE TESIS ENSAYO TOXICOLÓGICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINACIÓN DE ORO Y LA POSIBLE REMOCIÓN DE METALES PESADOS COBRE (Cu) Y PLOMO (Pb) MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITA NATURAL.

FECHA: 2017-10-04

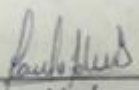
ANÁLISIS QUÍMICO

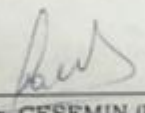
MUESTRA	Pb mg/L
MUESTRA 1	24,63
MUESTRA 2	10,42
MUESTRA 3	13,62
MUESTRA 4	13,25
MUESTRA 9	11,50

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 5	74,50
MUESTRA 6	101,83
MUESTRA 7	71,67
MUESTRA 8	71,83
MUESTRA 9	35,77

OBSERVACIONES:

1. Método: Lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2017-09-29


Responsable Área Metales


Director CESEMIN (E)

cc. archivo
mig

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
Este informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzate - Teléfax: (07) 4089061 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
Cuenca - Ecuador
<http://www.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN <small>Centro de Estudios y Análisis de Materiales, Instrumentos y Medio Ambiente</small> UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS  UCUENCA-EP <small>Escuela de Ingeniería y Arquitectura</small>	N° RMG 1617 Hoja 1 de 1
--	--	-----------------------------------

CLIENTE: Pablo Valdez

MUESTRA: LÍQUIDO (1) DE TESIS ENSAYO TOXICOLÓGICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINACIÓN DE ORO Y LA POSIBLE REMOCIÓN DE METALES PESADOS COBRE (Cu) Y PLOMO (Pb) MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITA NATURAL.

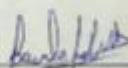
FECHA: 2018-02-01

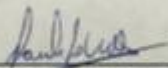
ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Pb mg/L	Cu mg/L
MUESTRA Pb-Cu	5,11	23,66

OBSERVACIONES:

1. Método: Lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2018-01-25
3. N.C. No Cuantificado


 Responsable Área Metales


 Director CESEMIN

cc. archivo
mig

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Batallas- Telefax: (07) 4089561
 Email: cesemin@ucuencaep.com.ec
 Cuenca - Ecuador

 CESEMIN <small>Centro de Estudios y Servicios de Investigación y Análisis de Metales</small>	 UCUENCA-EP <small>Universidad de Cuenca - Escuela Politécnica</small>	N° RMG 1569-1574 Hoja 1 de 1
REPORTE DE RESULTADOS		

CLIENTE: Pablo Valdez

MUESTRA: LÍQUIDO [6] DE TESIS ENSAYO TOXICOLÓGICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINACIÓN DE ORO Y LA POSIBLE REMOCIÓN DE METALES PESADOS COBRE (Cu) Y PLOMO (Pb) MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITA NATURAL.

FECHA: 2017-11-22

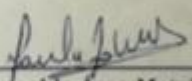
ANÁLISIS QUÍMICO

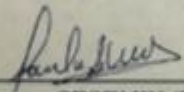
MUESTRA	Pb mg/L
MUESTRA 1	19,50
MUESTRA 2	33,15
MUESTRA 3	22,15
MUESTRA 4	N.C
MUESTRA 5	0,52
MUESTRA 6	1,98

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 1	940
MUESTRA 2	1200
MUESTRA 3	238,40
MUESTRA 4	18,16
MUESTRA 5	166
MUESTRA 6	242

OBSERVACIONES:

1. N.C: No Cuantificado
Límite de Cuantificación de Plomo: 0,15mg/L
2. Método: Lectura por Absorción Atómica
3. Fecha de recepción de muestra: 2017-11-17


Responsable Área Metales


Director CESEMIN (E)

cc. archivo
mig

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.

Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN. El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente. Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balazote- Teléfono: (07) 4089561
Cuenca - Ecuador

Email: cesemin@ucuenca.edu.ec

<http://www.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN Centro de Servicios y Estudios de Análisis Ambiental y de Aplicación UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1544-1548 Hoja 1 de 1
---	------------------------------	---------------------------------

CLIENTE: Pablo Valdez

MUESTRA: LÍQUIDO (9) DE TESIS ENSAYO TOXICOLÓGICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINACIÓN DE ORO Y LA POSIBLE REMOCIÓN DE METALES PESADOS COBRE (Cu) Y PLOMO (Pb) MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITA NATURAL.

FECHA: 2017-10-11

ANÁLISIS QUÍMICO

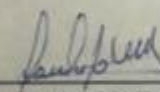
MUESTRA	Pb mg/L
MUESTRA 1.1	0,60
MUESTRA 1.2	2,10
MUESTRA 4	464

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 5	980
MUESTRA 6.1	68,40

OBSERVACIONES:

1. Método: Lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2017-10-06


 Responsable Área Metales


 Director CESEMIN (E)

cc. archivo
mig

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balsaín - Teléfono: (07) 4684561
 Cuenca - Ecuador
<http://cui.cuenca.edu.ec/ceseamin/>

Email: ceseamin@uwcuenca.edu.ec

CESEMIN <small>Centro de Estudios y Análisis de Muestras, Metales y Medio Ambiente</small> 	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1557-1564
		Hoja 1 de 1

CLIENTE: Pablo Valdez

MUESTRA: LÍQUIDO (8) DE TESIS ENSAYO TOXICOLÓGICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINACIÓN DE ORO Y LA POSIBLE REMOCIÓN DE METALES PESADOS COBRE (Cu) Y PLOMO (Pb) MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITA NATURAL.

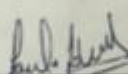
FECHA: 2017-11-17

ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Pb mg/L
MUESTRA 1	0,96
MUESTRA 2	0,41
MUESTRA 3	0,53
MUESTRA 4	0,64
MUESTRA 5	26,40
MUESTRA 6	93,30
MUESTRA 7	146,00
MUESTRA 8	276,00

OBSERVACIONES:

1. Método: Lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2017-11-14


Responsable Área Metales


Director CESEMIN (E)

cc. archivo
mig

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.

Este informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN. El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente. Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzate- Teléfono: (07) 4093543
Cuenca - Ecuador

Email: cesemin@ucuenca.org.com.ec